

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/EP05/000867

International filing date: 28 January 2005 (28.01.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: DE
Number: 10 2004 043 495.6
Filing date: 08 September 2004 (08.09.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 17 March 2005 (17.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 10 2004 043 495.6

Anmeldetag: 08. September 2004

Anmelder/Inhaber: BASF Aktiengesellschaft, 67063 Ludwigshafen/DE

Bezeichnung: Katalytisch aktive Zusammensetzung und ihre
Verwendung in Dehydrierverfahren

IPC: B 01 J, C 07 C

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 4. Februar 2005
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Holz

Katalytisch aktive Zusammensetzung und ihre Verwendung in Dehydrierverfahren

Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft eine katalytisch aktive Zusammensetzung, wobei diese als Aktivkomponente Pd und Bi oder Pd, Rh und Bi sowie wenigstens ein Element ausgewählt aus der Gruppe (a) bzw. aus der Gruppe (a') aufweist und gegebenenfalls auf wenigstens ein Trägermaterial aufgebracht ist. Weiterhin betrifft die
- 10 Zusammensetzungen sowie die Verwendung derselben zur Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen.
- 15 75 % aller synthetisierten Verbindungen werden heute unter Verwendung von Katalysatoren hergestellt. Auch industriell durchgeführte Dehydrierverfahren wie beispielsweise die Umwandlung von bevorzugt kurzkettigen Alkanen zu Alkenen sowohl oxidativ als auch unter Sauerstoffausschluss sind ohne den Einsatz von Katalysatoren industriell nicht mehr umsetzbar. Die Umsetzung von Ethylbenzol zu Styrol oder Isobuttersäure zu Methacrylsäure unter Einsatz von geeigneten Katalysatoren sind wichtige industrielle Dehydrierverfahren. Die wenigsten dieser
- 20 Dehydrierverfahren nutzen jedoch oxofunktionalisierte Kohlenwasserstoffe als Ausgangsstoffe, da hier die Gefahr der Dehydrierung/Oxidation an der Oxofunktion am größten ist. Daher sind Verfahren für die (Oxi-) Dehydrierung von gesättigten Aldehyden oder Alkoholen zu den entsprechend ungesättigten Produkten in wirtschaftlich relevanten Ausbeuten bzw. mit wirtschaftlich relevanten
- 25 durchzuführenden Prozessbedingungen kaum aufzufinden. Die Ausnahme dazu bilden die Dehydrierung von Carbonsäure funktionalisierten Kohlenwasserstoffen, da sich hier keine weitere Oxidation an der Carbonsäuregruppe anschließen kann. In diesem Fall besteht jedoch die Gefahr der Decarboxylierung.
- 30 Bei der Dehydrierung von Alkanen werden in der Regel Katalysatorsysteme beruhend auf Multimetall-Mischoxiden eingesetzt. Beispielsweise wird in der US 5,070,061 der Einsatz von aus Vanadium-basierten Oxiden bestehenden Aktivmassen, wie z. B. V/MgO-Katalysatoren, VPO-Materialien, V-Sb-Mischoxiden beschrieben. Eine weitere in der Literatur bekannte Klasse stellen auf Eisenphosphat-basierende katalytisch
- 35 aktiven Verbindungen dar. Wie in US 4,298,755 beschrieben, kommen Eisenphosphate neben den gängigen ODH (Oxidehydrier-) bzw. DH (Dehydrier-) Reaktionen auch bei Reaktionen, wie zum Beispiel der Umsetzung von

Isobutyraldehyd zu Methacrolein oder von Isobuttersäure zur Methacrylsäure zum Einsatz. Katalytisch aktive Verbindungen auf der Basis von Edelmetallen in elementarer (reduzierter) bzw. in oxidischer Form kommen im Rahmen von Dehydrierungsreaktionen von oxofunktionalisierten Kohlenwasserstoffen nur selten zum Einsatz. So erfolgt die Herstellung von Crotonaldehyd derzeit in der Regel in der Flüssigphase durch Aldolkondensation von Acetaldehyd über Acetaldol als Zwischenstufe. Da Crotonaldehyd jedoch ein wirtschaftlich wichtiges Ausgangsprodukt, beispielsweise bei der Vitamin-E-Synthese, zur Herstellung des Konservierungsmittels Sorbinsäure sowie zur Synthese des Schmiermittels 3-Methoxybutanol eingesetzt werden kann, besteht ein großes Interesse daran, einen geeigneten Katalysator zu entwickeln, durch den die Synthese von Crotonaldehyd wirtschaftlicher gestaltet werden kann.

In der GB 1,340,612 wird die Umsetzung von gesättigten Ketonen zu den entsprechenden alpha, beta-ungesättigten Ketonen in Lösung an homogenen Edelmetall-Katalysatoren beschrieben. Homogenkatalytische Verfahren haben jedoch gegenüber heterogenkatalytischen Verfahren den Nachteil einer aufwendigen Abtrennung des Katalysators vom Reaktionsgemisch.

In der US 3,364,264 wird die Dehydrierung von Carbonylverbindungen in der Gasphase zu den entsprechenden alpha, beta-ungesättigten Carbonylverbindungen in Gegenwart von Sauerstoff an oxidischen Katalysatoren beschrieben.

In der JP 49127909 wird die Umsetzung von Butanon zu Butenon in Gegenwart von Wasserdampf an Eisenoxid enthaltenden Katalysatoren in der Gasphase beschrieben. Bei 500 °C beträgt der Umsatz 5,5% und die Selektivität 83%.

In der US 6,433,229 wird die Dehydrierung von cyclischen Ketonen wie Cyclopentanon in der Gasphase in Abwesenheit von Sauerstoff an verschiedenen Dehydrierkatalysatoren beschrieben. Die Katalysatoraktivität nimmt jedoch relativ schnell ab und der Katalysator muss häufig durch Abbrennen von Rückständen regeneriert werden. Das Verfahren muss zudem bei Temperaturen oberhalb 400 °C durchgeführt werden.

Ferner sind Flüssigphasen-Dehydrierungen zur Herstellung von α,β -ungesättigten Ketonen bekannt. Hierbei kommen Salze und Komplexverbindungen von Pd, Rh und Pt als Katalysatoren zum Einsatz. So beschreibt J. Org. Chem. 36, 752 (1972) die

Flüssigphasen-Dehydrierung von Cyclohexanon zu 2-Cyclohexanon an einem PdCl_2 - oder CuCl_2 -Katalysator mit einer Ausbeute von 90%.

5 Demgemäß besteht die Aufgabe der vorliegenden Erfindung darin, geeignete katalytisch aktive Zusammensetzungen für die Gasphasen-Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen, insbesondere von oxofunktionalisierten Kohlenwasserstoffen wie acyclischen und cyclischen Aldehyden und Ketone, bereitzustellen.

10 Gelöst wird die Aufgabe durch katalytisch aktive Zusammensetzungen, dadurch gekennzeichnet, dass diese als Aktivkomponente Pd und Bi sowie wenigstens ein Element ausgewählt aus der Gruppe (a) bestehend aus Rh, Au, Sb, V, Cr, W, Mn, Fe, Co, Ni, Na, Cs oder Ba aufweisen.

15 Gelöst wird die Aufgabe weiterhin durch katalytisch aktive Zusammensetzungen, dadurch gekennzeichnet, dass diese als Aktivkomponente Pd, Rh und Bi sowie wenigstens ein Element ausgewählt aus der Gruppe (a') bestehend aus Au, Sb, V, Cr, W, Mn, Fe, Co, Ni, Pt, Cu, Ag, Na, Cs, Mg, Ca oder Ba aufweisen.

20 Als vorteilhaft hat sich eine katalytisch aktive Zusammensetzung erwiesen, welche dadurch gekennzeichnet ist, dass sie eine Aktivkomponente mit folgender Formel aufweist:



25 wobei X = Rh und/oder Au;

Y = Au, Rh, Pt, Ag, Cr, Co, Cu, W, V, Fe oder Mn;

Z = Au, Rh, Pt, Ag, Cr, Co, Cu, W, V, Fe oder Mn;

30 bedeutet, und wobei die Indizes a, b, c, d und e die Massenverhältnisse der jeweiligen Elemente untereinander angeben. Index a liegt im Bereich von $0,1 \leq a \leq 3$, Index b liegt im Bereich von $0 \leq b \leq 3$ Index c liegt im Bereich von $0,1 \leq c \leq 3$, Index d liegt im Bereich von $0 \leq d \leq 3$ und Index e liegt im Bereich von $0 \leq e \leq 3$.

35 In einer Ausführungsform betrifft die Erfindung eine katalytisch aktive Zusammensetzung der oben genannten Formel, bei welcher Y = Rh oder Au ist und wobei Rh und Au als röntgenamorphe Bestandteile bzw. als oxidische Bestandteile vorliegen.

In einer bevorzugten Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung katalytisch aktive Zusammensetzungen der oben genannten Formel, wobei $X = \text{Rh}$ ist und Y und Z ausgewählt sind aus Ag , Co und Pt .

- 5 In einer weiteren Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung eine katalytisch aktive Zusammensetzung der oben genannten Formel, wobei die Indizes b und $e = 0$ sind und $Y = \text{Au}$ oder Rh ist, also eine $\text{Pd}_a\text{Bi}_c\text{Au}_d$ – oder $\text{Pd}_a\text{Bi}_c\text{Rh}_d$ –Verbindung als katalytisch aktive Zusammensetzung.
- 10 In einer weiteren Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung eine katalytisch aktive Zusammensetzung der oben genannten Formel, wobei die Indizes d und $e = 0$ sind und $X = \text{Rh}$ ist, also eine $\text{Pd}_a\text{Rh}_b\text{Bi}_c$ –Verbindung als katalytisch aktive Zusammensetzung.
- 15 Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung katalytisch aktive Zusammensetzungen der oben genannten Formel, welche dadurch gekennzeichnet sind, dass die Indizes b , d und $e = 0$ sind und somit eine Pd_aBi_c –Verbindung als katalytisch aktive Zusammensetzung vorliegt.
- 20 Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung katalytisch aktive Zusammensetzungen der oben genannten Formel, welche dadurch gekennzeichnet sind, dass der Index $d = 0$ ist und $X = \text{Rh}$ sowie $Z = \text{Ag}$ ist und somit eine $\text{Pd}_a\text{Rh}_b\text{Bi}_c\text{Ag}_e$ –Verbindung als katalytisch aktive Zusammensetzung vorliegt.
- 25 Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung katalytisch aktive Zusammensetzungen der oben genannten Formel, welche dadurch gekennzeichnet sind, dass der Index $d = 0$ ist und $X = \text{Rh}$ sowie $Z = \text{Pt}$ ist und somit eine $\text{Pd}_a\text{Rh}_b\text{Bi}_c\text{Pt}_e$ –Verbindung vorliegt.
- 30 Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung katalytisch aktive Zusammensetzungen der oben genannten Formel, welche dadurch gekennzeichnet sind, dass die Indizes b und $d = 0$ sind und $Z = \text{Co}$ ist und somit eine $\text{Pd}_a\text{Bi}_c\text{Co}_e$ –Verbindung vorliegt.
- 35 Alle bisher aufgeführten katalytisch aktiven Zusammensetzungen können sowohl als Vollkatalysatoren als auch als Trägerkatalysatoren eingesetzt werden. Im Falle der Trägerkatalysatoren wird die Aktivkomponente der katalytisch aktiven Zusammensetzung auf ein geeignetes Trägermaterial aufgebracht.

Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung auch katalytisch aktive Zusammensetzungen wie oben beschrieben, dadurch gekennzeichnet, dass die Aktivkomponente auf wenigstens einem Trägermaterial aufgebracht ist.

5 Im Rahmen der vorliegenden Erfindung kann jedes dem Fachmann bekannte Trägermaterial verwendet werden. Auch können die Träger alle dem Fachmann bekannte Geometrien, beispielsweise als Stränge, Ringe, Extrudate, Granalien, Granulate, Pulver, Tabletten usw. aufweisen.

10 Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung auch eine katalytisch aktive Zusammensetzung, wie oben beschrieben, welche dadurch gekennzeichnet ist, dass das wenigstens eine Trägermaterial ausgewählt wird aus einer Gruppe bestehend aus Siliciumcarbiden, Siliciumnitriden, Carbonnitriden, Oxonitriden, Oxocarbiden, Bismutoxid, Titanoxid, Zirkonoxid, Bornitrid, Aluminiumoxid, Silicate, Alumosilicaten, zeolithischen sowie zeolithanalogen Materialien, Steatit, Aktivkohle, Metallnetzen, 15 Edelstahlnetzen, Stahlnetzen sowie Mischungen aus zwei oder mehr der vorgenannten Trägermaterialien.

Besonders bevorzugt wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung als Trägermaterial 20 Steatit sowie Siliciumcarbid eingesetzt.

Die genannten keramischen Träger können als Materialien mit hoher Oberfläche, wie zum Beispiel größer $100 \text{ m}^2/\text{g}$, vorliegen. Bevorzugt werden jedoch im Rahmen der vorliegenden Erfindung Träger mit kleinen Oberflächen (kleiner $100 \text{ m}^2/\text{g}$), besonders 25 bevorzugt Träger mit sehr kleinen Oberflächen (kleiner $20 \text{ m}^2/\text{g}$), eingesetzt. Ebenso können neben den reinen oxidischen, nitridischen oder carbidischen Trägern solche Trägermaterialien eingesetzt werden, denen basische Komponenten, beispielsweise Magnesiumoxid (MgO), Kalziumoxid (CaO), Bariumoxid (BaO) oder andere Alkali- oder Erdalkalikomponenten zugemischt sind oder die diese intrinsisch enthalten.

30 Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden besonders bevorzugt Trägermaterialien eingesetzt, welche eine geometrische Oberfläche mit geringer intrinsischer Porosität (spezifische Oberfläche $< 20 \text{ m}^2/\text{g}$) bzw. ohne intrinsische Porosität aufweisen.

35 Im Rahmen der vorliegenden Erfindung liegt die Gesamtbeladung des wenigstens einen Trägermaterials mit wenigstens einer Aktivkomponente der katalytisch aktiven

Zusammensetzung oben genannter Art im Bereich von 0,1 bis 20 Gew.-%, bevorzugt im Bereich von 8 bis 15 Gew.-% und weiterhin bevorzugt im Bereich von 0,1 bis 7 Gew.-% sowie besonders bevorzugt im Bereich von 0,5 bis 4 Gew.-%.

5 Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung auch eine katalytisch aktive Zusammensetzung der in Rede stehenden Art, dadurch gekennzeichnet, dass die Gesamtbeladung des wenigstens einen Trägermaterials mit einer Aktivkomponente kleiner 20 Gew.-% beträgt.

10 Wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung Steatit als Trägermaterial eingesetzt, so wird bevorzugt mit einer Gesamtbeladung an Aktivkomponente von 2 – 4 Gew.-%, insbesondere 3 Gew.-% gearbeitet.

15 Der Index a liegt in einem Bereich von $0,1 \leq a \leq 3$, bevorzugt $0,5 \leq a \leq 2$ und besonders bevorzugt $0,75 \leq a \leq 1,5$. Index b liegt im Bereich von $0 \leq b \leq 3$, bevorzugt $0,5 \leq b \leq 2$ und besonders bevorzugt $0,75 \leq b \leq 1,5$. Index c liegt im Bereich von $0,1 \leq c \leq 3$, bevorzugt $0,5 \leq c \leq 2$ besonders bevorzugt $0,75 \leq c \leq 1,5$. In einer Ausführungsform der Erfindung, bei der die Gesamtbeladung des Trägermaterials mit der oben genannten Aktivkomponente 3 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des
20 Trägermaterials, beträgt, geben die Indizes zusätzlich die Gew.-% der jeweiligen Elemente, bezogen auf das jeweilige Trägermaterial, an. In weiteren bevorzugten Ausführungsformen, in denen die Gesamtbeladung des wenigstens einen Trägermaterials bis zu 20 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Trägermaterials, beträgt, gelten die analogen, auf die jeweilig gewählte Gesamtbeladung
25 umgerechneten Indizeswerte. Somit geben in einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung die Indizes $a - c$ die Gewichtsverhältnisse der betreffenden Aktivmetalle untereinander an, wobei die zusätzliche Randbedingung gilt, dass die Summe der Indices $a + b + c = 3$ beträgt.

30 Im Rahmen einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das Verhältnis zwischen den Indizes a , b und c wie folgt: $c = a + b$ oder $c = (a + b) / 2$, wobei die Indizes die Massenverhältnisse der einzelnen Elemente untereinander bzw. in Gew.-% der jeweiligen Elemente, bezogen auf die Masse des Trägers, angeben.

35 Index d liegt im Rahmen der vorliegenden Erfindung in einem Bereich von $0 \leq d \leq 1$, bevorzugt $0,0001 \leq d \leq 0,5$ und besonders bevorzugt $0,01 \leq d \leq 0,1$. Index e liegt im

B04/0494 IB/XS/arw

7

allgemeinen im Rahmen der oben genannten Form in einem Bereich von $0 \leq e \leq 1$, bevorzugt $0,0001 \leq e \leq 0,5$ und besonders bevorzugt $0,01 \leq e \leq 0,1$, wobei die Indizes die Massenverhältnisse der jeweiligen Elemente untereinander bzw. in Gew.-% der jeweiligen Elemente, bezogen auf die Masse des Trägers, angeben.

5

Als besonders vorteilhaft haben sich katalytisch aktive Zusammensetzungen der nachstehenden Formeln erwiesen, welche eine Aktivkomponente der nachstehenden Formeln aufweisen:

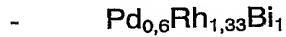
- 10 - $\text{Pd}_{0,5-1,0}\text{Rh}_{0,5-1,25}\text{Bi}_{1,25-1,75}\text{Ag}_{0,05-0,15}$
 - $\text{Pd}_{0,5-1,0}\text{Rh}_{1,0-1,5}\text{Bi}_{0,75-1,25}\text{Pt}_{0,01-0,1}$
 - $\text{Pd}_{0,25-0,5}\text{Rh}_{1,75-2,5}\text{Bi}_{0,25-0,5}\text{Co}_{0,01-0,1}$
 - $\text{Pd}_{0,5-1,25}\text{Rh}_{0,5-1,25}\text{Bi}_{0,75-1,5}\text{Cr}_{0,01-0,1}$
 - $\text{Pd}_{1,0-1,75}\text{Rh}_{0,25-0,75}\text{Bi}_{0,75-1,5}\text{Pt}_{0,0-0,15}\text{Co}_{0,01-0,1}$
 15 - $\text{Pd}_{1,0-1,75}\text{Rh}_{0,25-0,75}\text{Bi}_{0,75-1,5}\text{Pt}_{0,05-0,15}$
 - $\text{Pd}_{0,5-1,0}\text{Rh}_{1,0-1,75}\text{Bi}_{0,5-1,25}\text{Ag}_{0,03-0,15}\text{Ca}_{0,02-0,1}$
 - $\text{Pd}_{0,4-1,0}\text{Rh}_{1,0-1,75}\text{Bi}_{0,75-1,25}\text{Ag}_{0,03-0,15}$
 - $\text{Pd}_{1,25-1,75}\text{Rh}_{1,25-1,75}\text{Co}_{0,005-0,02}$
 - $\text{Pd}_{0,4-1,0}\text{Rh}_{1,0-1,75}\text{Bi}_{0,75-1,25}$
 20 - $\text{Pd}_{0,15-2,25}\text{Rh}_{0,2-5}\text{Bi}_{0,15-2,75}$

Darin bedeuten die Indizes die Massenverhältnisse der einzelnen Elemente untereinander. Insbesondere bevorzugt sind dabei Zusammensetzungen der oben stehenden Formeln, für die zusätzlich $a + b + c = 3$ gilt.

25

Beispiele für katalytisch aktive Zusammensetzungen, die sich als besonders vorteilhaft erwiesen haben erwiesen, weisen eine Aktivkomponente der folgenden Formel auf:

- 30 - $\text{Pd}_{0,75}\text{Rh}_{0,75}\text{Bi}_{1,5}\text{Ag}_{0,1};$
 - $\text{Pd}_{0,75}\text{Rh}_{1,25}\text{Bi}_1\text{Pt}_{0,05};$
 - $\text{Pd}_{0,325}\text{Rh}_{2,25}\text{Bi}_{0,375}\text{Co}_{0,05};$
 - $\text{Pd}_{0,85}\text{Rh}_{0,85}\text{Bi}_{1,25}\text{Cr}_{0,05};$
 - $\text{Pd}_{1,4}\text{Rh}_{0,375}\text{Bi}_{1,125}\text{Pt}_{0,1}\text{Co}_{0,05};$
 - $\text{Pd}_{1,4}\text{Rh}_{0,375}\text{Bi}_{1,125}\text{Pt}_{0,1}$
 35 - $\text{Pd}_{0,8}\text{Rh}_{1,3}\text{Bi}_{0,85}\text{Ag}_{0,05}\text{Ca}_{0,05},$
 - $\text{Pd}_{0,6}\text{Rh}_{1,33}\text{Bi}_1\text{Ag}_{0,08}$
 - $\text{Pd}_{1,5}\text{Bi}_{1,5}\text{Co}_{0,01}$ oder



Als besonders vorteilhaft haben sich beispielsweise katalytisch aktive Zusammensetzungen erwiesen, welche eine Aktivkomponente der folgenden Formel

5

- $\text{Pd}_{0,75\%}\text{Rh}_{0,75\%}\text{Bi}_{1,5\%}\text{Ag}_{0,1\%}$;
- $\text{Pd}_{0,75\%}\text{Rh}_{1,25\%}\text{Bi}_{1\%}\text{Pt}_{0,05\%}$;
- $\text{Pd}_{0,325\%}\text{Rh}_{2,25\%}\text{Bi}_{0,375\%}\text{Co}_{0,05\%}$;
- $\text{Pd}_{0,85\%}\text{Rh}_{0,85\%}\text{Bi}_{1,25\%}\text{Cr}_{0,05\%}$;
- $\text{Pd}_{1,4\%}\text{Rh}_{0,375\%}\text{Bi}_{1,125\%}\text{Pt}_{0,1\%}\text{Co}_{0,05\%}$;
- $\text{Pd}_{1,4\%}\text{Rh}_{0,375\%}\text{Bi}_{1,125\%}\text{Pt}_{0,1\%}$;
- $\text{Pd}_{0,8\%}\text{Rh}_{1,3\%}\text{Bi}_{0,85\%}\text{Ag}_{0,05\%}\text{Ca}_{0,05\%}$;
- $\text{Pd}_{0,6\%}\text{Rh}_{1,33\%}\text{Bi}_{1\%}\text{Ag}_{0,08\%}$;
- $\text{Pd}_{1,5\%}\text{Bi}_{1,5\%}\text{Co}_{0,01\%}$ oder
- $\text{Pd}_{0,6\%}\text{Rh}_{1,33\%}\text{Bi}_{1\%}$;

10

15

aufgebracht auf wenigstens einem Trägermaterial, wie zuvor beschrieben, aufweisen, wobei die Indizes die Masseanteile (Gew.-%), bezogen auf das jeweilige Trägermaterial, angeben.

20

Als besonders geeignet für die Dehydrierung von Cyclohexanon zu 2-Cyclohexanon haben sich katalytisch aktive Zusammensetzungen der Formel

25

- $\text{Pd}_{0,15-2,25}\text{Rh}_{0-2,5}\text{Bi}_{0,15-2,75}$
- $\text{Pd}_{0,1-1,0}\text{Rh}_{1,5-3,0}\text{Bi}_{0,1-1,0}$
- $\text{Pd}_{0,1-1,1}\text{Rh}_{1,0-2,6}\text{Bi}_{0,1-1,1}$
- $\text{Pd}_{0,1-1,1}\text{Rh}_{1,2-2,8}\text{Bi}_{0,1-1,1}$
- $\text{Pd}_{0,1-1,5}\text{Rh}_{1,0-2,99}\text{Bi}_{0,1-1,5}$
- $\text{Pd}_{1,0-2,0}\text{Rh}_{0,1-1,0}\text{Bi}_{0,5-2,0}$

30 erwiesen. Diese liegen insbesondere auf Steatit als Träger vor.

Beispiele sind

35

- $\text{Pd}_{0,375}\text{Rh}_{2,25}\text{Bi}_{0,375}$
- $\text{Pd}_{0,6}\text{Rh}_{1,8}\text{Bi}_{0,6}$
- $\text{Pd}_{0,45}\text{Rh}_{2,1}\text{Bi}_{0,45}$
- $\text{Pd}_{0,5}\text{Rh}_{2,0}\text{Bi}_{0,5}$
- $\text{Pd}_{1,5}\text{Rh}_{0,375}\text{Bi}_{1,125}$

Als besonders geeignet für die Dehydrierung von Cyclopentanon zu 2-Cyclopentenon haben sich katalytisch aktive Zusammensetzungen der Formeln

- 5 - $\text{Pd}_{0,4-1,0}\text{Rh}_{1,0-1,75}\text{Bi}_{0,75-1,25}\text{Ag}_{0,03-0,15}$
 - $\text{Pd}_{1,25-1,75}\text{Rh}_{1,25-1,75}\text{Co}_{0,005-0,02}$
 - $\text{Pd}_{0,2-1,0}\text{Bi}_{0,6-1,4}\text{Rh}_{0,93-1,73}\text{Ag}_{0,01-0,20}$
 - $\text{Pd}_{1,0-2,0}\text{Bi}_{1,0-2,0}\text{Co}_{0,005-0,15}$
 - $\text{Pd}_{1,0-2,0}\text{Bi}_{1,0-2,0}\text{Pt}_{0,05-0,15}$
 10 - $\text{Pd}_{0,7-1,7}\text{Rh}_{0,3-1,5}\text{Bi}_{0,3-1,5}\text{Co}_{0,05-0,15}$

erwiesen. Diese liegen insbesondere auf Steatit als Träger vor.

Beispiele sind

- 15 - $\text{Pd}_{0,6}\text{Bi}_1\text{Rh}_{1,33}\text{Ag}_{0,08}$
 - $\text{Pd}_{1,5}\text{Bi}_{1,5}\text{Co}_{0,01}$
 - $\text{Pd}_{1,5}\text{Bi}_{1,5}\text{Pt}_{0,1}$
 - $\text{Pd}_{1,2}\text{Rh}_{0,9}\text{Bi}_{0,9}\text{Co}_{0,1}$

- 20 Als besonders geeignet für die Dehydrierung von Isovaleraldehyd zu Prenal haben sich katalytisch aktive Zusammensetzungen der Formeln

- $\text{Pd}_{0,5-2,0}\text{Rh}_{0,1-1,1}\text{Bi}_{0,5-2,0}$
 - $\text{Pd}_{1,0-2,0}\text{Rh}_{0,1-1,0}\text{Bi}_{0,5-2,0}$
 25 - $\text{Pd}_{1,0-2,5}\text{Rh}_{0,01-0,5}\text{Bi}_{0,5-1,75}$
 - $\text{Pd}_{0,1-1,5}\text{Rh}_{0,5-1,75}\text{Bi}_{1,25}\text{Pt}_{0,001-0,1}$

erwiesen. Diese liegen insbesondere auf Steatit als Träger vor.

Beispiele sind

- 30 - $\text{Pd}_{1,2}\text{Rh}_{0,6}\text{Bi}_{1,2}$
 - $\text{Pd}_{1,5}\text{Rh}_{0,375}\text{Bi}_{1,125}$
 - $\text{Pd}_{1,8}\text{Rh}_{0,15}\text{Bi}_{1,05}$
 - $\text{Pd}_{0,75}\text{Rh}_1\text{Bi}_{1,25}\text{Pt}_{0,05}$

35

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform werden die oben aufgeführten Aktivkomponenten auf Steatit, Siliciumcarbid oder eine Mischung aus beiden als Trägermaterial aufgebracht.

5

Des Weiteren betrifft die vorliegende Erfindung auch ein Verfahren zur Herstellung einer katalytisch aktiven Zusammensetzung aufweisend eine Aktivkomponente oben genannter Art als Vollkatalysator.

10

Grundsätzlich können dazu alle dem Fachmann bekannten Herstellungsverfahren für Vollkatalysatoren verwendet werden. Die bevorzugte Herstellungsweise ist das chemische Verfahren der Fällung. Dabei werden eine, zwei oder mehrere Elemente ausgewählt aus der Gruppe der zur Verfügung stehenden Aktivkomponenten als wässrige Salzlösungen gemischt und dann in Form ihrer Hydroxide oder Carbonate gemeinsam gefällt. Es entsteht dabei eine amorphe oder auch kristalline Ausfällung oder ein Gel. Gegebenenfalls kann der entstehende Niederschlag salzfrei gewaschen werden. Das erhaltene Produkt wird in einem nächsten Verfahrensschritt getrocknet. Gegebenenfalls kann der getrocknete Feststoff zur verbesserten Homogenisierung des Produkts zusätzlich gemahlen werden. Ebenso kann der Feststoff gegebenenfalls noch

15

20

25

geformt werden, wobei im Rahmen der Formgebung das vorliegende Produkt gegebenenfalls durch Kneten plastifiziert und zur Strängen extrudiert, oder auch nach Beimengung von Hilfsstoffen zu Tabletten verpresst werden kann. Im Anschluss daran wird das getrocknete Produkt kalziniert.

Das kalzinierte Produkt kann gegebenenfalls aktiviert und gegebenenfalls auf seine katalytischen Eigenschaften wie Selektivität und Aktivität sowie Stabilität getestet werden. Die Testung kann nach allen dem Fachmann bekannten Methoden, wie beispielsweise den probeweisen Einsatz eines Katalysators in ausgewählten Reaktionen und die Analyse seiner katalytischen Eigenschaften erfolgen.

30

Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung auch ein Verfahren zur Herstellung einer katalytisch aktiven Zusammensetzung oben genannter Art umfassend wenigstens eine Aktivkomponente, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren wenigstens die folgenden Schritte aufweist:

35

- (i) Ausfällen der wenigstens eine Aktivkomponente aus einer ihrer Salze enthaltenden Lösung;

- (ii) Trocknung des in Schritt (i) hergestellten Produkts;
- (iii) Kalzinierung des in Schritt (ii) getrockneten Produkts;
- (iv) gegebenenfalls Testung des in Schritt (iii) kalzinierten Produkts.

5 Ebenso betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung einer geträgerten katalytisch aktiven Zusammensetzung umfassend eine Aktivkomponente aufgebracht auf wenigstens einem Trägermaterial.

10 Im Allgemeinen können zur Herstellung so genannter Trägerkatalysatoren, welche eine Aktivkomponente oben genannter Art aufweisen, alle dem Fachmann dafür bekannten Herstellungsverfahren verwendet werden.

15 Besonders bevorzugt wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung die Imprägnierung des Trägerkörpers unterhalb der Wasseraufnahme des Trägers ("incipient wetness") oder die Adsorption aus überstehender Lösung oder das Aufbringen dünner Schichten auf keramische Trägermaterialien als mögliche Synthesewege zur Herstellung von Trägerkatalysatoren eingesetzt.

20 Im Allgemeinen werden im Rahmen aller genannten Verfahren die Elemente der Aktivkomponente als thermisch unbeständige Anionen wie beispielsweise Nitrate, Acetate, Carbonate oder Hydroxide eingesetzt. Im Rahmen des Imprägnierens aus überstehender Lösung wird der Träger in die Lösung, welche die Elemente der jeweilig Aktivkomponente in Form ihrer Anionen aufweist, eingetaucht und unter genau definierten Bedingungen bezüglich der Konzentration, Vermischung, Temperatur und
25 Zeit behandelt. Um die Effektivität der Imprägnierung zu erhöhen, kann gegebenenfalls die Luft in den Trägerporen durch Evakuierung entfernt oder der Träger vor dem Imprägnieren begast werden. Dem Imprägnierungsschritt schließt sich in der Regel ein Trocknungs- und Kalzinierungsschritt an.

30 Bei dem Syntheseweg über das Aufbringen dünner Schichten auf keramische Trägermaterialien können die jeweiligen Precursorlösungen nacheinander einzeln oder bevorzugt als Mischung gemeinsam auf die Träger aufgebracht werden. In diesem Fall werden bevorzugt die thermisch unbeständigen Anionen der jeweiligen Elemente, welche die Aktivkomponente gemäß obiger Ausführungen aufweist, eingesetzt. Das
35 Aufbringen kann durch einfache Abgabe aus einer Pipette, aber auch durch Aufsprühen, Sprüh-Gefriertrocknung sowie alle anderen dem Fachmann in diesem Zusammenhang bekannten Techniken durchgeführt werden. Ebenso ist es möglich,

mit Hilfe der Sprüh-Gefriertrocknung wie in DE 102 11 260.6 beschrieben, dünne Schichten der jeweiligen Elemente der katalytisch aktiven Zusammensetzung auf einen gewünschten Träger aufzubringen.

- 5 Nach dem Aufbringen der Precursorlösung schließt sich in der Regel ein Trocknungsschritt an. Im Rahmen dieses Trocknungsschritts werden die Materialien zwischen 30 Minuten und 24 Stunden bei Temperaturen zwischen 40°C und 150°C getrocknet. Bevorzugt werden die Materialien 3 Stunden bei 80°C getrocknet. Ebenfalls bevorzugt ist die Gefriertrocknung der Materialien im Vakuum bzw. bei vermindertem
- 10 Druck.

- An den Schritt der Trocknung schließt sich in der Regel ein Kalzinierungsschritt an. Unter Kalzinierung wird im Allgemeinen eine Wärmebehandlung in oxidierender Atmosphäre bei Temperaturen in der Regel oberhalb der späteren
- 15 Einsatztemperaturen der katalytisch aktiven Zusammensetzung verstanden. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden dabei die Materialien zwischen 1 und 100 Stunden mit einer Aufheizrate im Bereich von 0,25°C/min bis 10°C/min auf eine Endtemperatur zwischen 200°C und 1200°C aufgeheizt und bei der gewählten Temperatur zwischen 30min und 150 Stunden belassen. Im Rahmen der vorliegenden
- 20 Erfindung wird bevorzugt eine Rampe von 3°C/min, eine Endtemperatur von 550°C sowie eine Haltezeit von 3 Stunden bevorzugt. Als Kalzinierungsatmosphäre kommen Luft, N₂, Formiergas (H₂ in N₂, zum Beispiel 5 % H₂ in N₂), Vakuum oder Reaktivgase (Cl₂, NH₃ und andere) bzw. im Vakuum oder unter verminderten Druck in Frage. Bevorzugt wird die Kalzinierung unter Luft oder N₂ durchgeführt.

- 25 Demgemäß betrifft die Erfindung auch ein Verfahren zur Herstellung einer katalytisch aktiven Zusammensetzung umfassend wenigstens eine Aktivkomponente, aufgebracht auf wenigstens einem Trägermaterial, dadurch gekennzeichnet, dass es wenigstens die folgenden Schritte aufweist:

- 30
- (α) Aufbringen einer Lösung aufweisend wenigstens eine Aktivkomponente auf wenigstens ein Trägermaterial;
 - (β) Trocknung des in Schritt (α) hergestellten Produkts;
 - (χ) Kalzinierung des in Schritt (β) getrockneten Produkts;
- 35 (δ) gegebenenfalls Testung des in Schritt (χ) kalzinierten Produkts.

In einem weiteren Schritt können die Rede stehenden katalytisch aktiven Zusammensetzungen auf ihre katalytischen Eigenschaften getestet werden.

Die Testung der im Rahmen der Erfindung hergestellten katalytisch aktiven Zusammensetzungen kann durch alle dem Fachmann bekannten Verfahren zur Testung von Katalysatoren auf ihre katalytischen Eigenschaften wie Selektivität, Aktivität sowie Stabilität erfolgen.

Im Allgemeinen erfolgt die Testung der im Rahmen dieser Erfindung hergestellten katalytisch aktiven Zusammensetzungen durch Einbau von beispielsweise wenigstens 1 ml des zu testenden Materials in einem dem Fachmann bekannten Edelstahlreaktor. Bevorzugt wird die Testung unter inerten Reaktionsbedingungen vorgenommen. Nach der katalytischen Umsetzung innerhalb des Reaktors kann die sich anschließende Produktgasanalyse über alle dem Fachmann dafür bekannten Analysemethoden, jedoch bevorzugt über ein GC/MS mit einer HP-5-MS-Säule, zur Trennung und Bestimmung der Produkte und Edukte durchgeführt werden.

Die Testung auf katalytische Eigenschaften der hergestellten katalytisch aktiven Zusammensetzungen kann anhand der katalytischen Umsetzung von dem Fachmann zu diesem Zweck geeignet erscheinenden Kohlenwasserstoffen durchgeführt werden. Bezüglich der zu Testzwecken vorgenommenen Umsetzung genannter Edukte bestehen keinerlei Einschränkungen. Die im Rahmen der vorliegenden Erfindung beschriebenen katalytisch aktiven Zusammensetzungen lassen sich für nukleophile und elektrophile Substitutionen, Additions- und Eliminierungsreaktionen, für Doppelbindungs- und Skelettisomerisierungen, für Umlagerungen und Redoxreaktionen, für Alkylierungen, Disproportionierungen, Acylierungen, Cyclisierungen, Hydratisierungen, Dehydratisierungen, Aminierungen, Hydrierungen, Dehydrierungen, oxidative Dehydrierungen, Dehydrocyclisierungen, Hydroxylierungen, Oxidationen, partielle Oxidationen, Ammoxidationen, Epoxidierungen sowie Kombinationen dieser Reaktionen und zur gezielten Umsetzung organischer Moleküle verwenden.

Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung auch die Verwendung einer katalytisch aktiven Zusammensetzung, wie oben beschrieben, zur Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen. Bezüglich der im Rahmen der vorliegenden Erfindung zu dehydrierenden Kohlenwasserstoffen bestehen keine Einschränkungen. Die oben beschriebene erfindungsgemäße katalytisch aktive Zusammensetzung kann

grundsätzlich zur Dehydrierung aller für den Fachmann dafür geeignet erscheinenden Kohlenwasserstoffe verwendet werden.

5 In einer Ausführungsform der Erfindung wird dabei die Dehydrierung oxofunktionalisierter C₄-Kohlenwasserstoffe, wie Butanol, Buttersäure, Isobutanol, Isobuttersäure und Butyraldehyd durchgeführt.

10 Bevorzugt ist auch die Dehydrierung von cyclischen und acyclischen Carbonylverbindungen, besonders bevorzugt von cyclischen und acyclischen Aldehyden und Ketonen, zu den entsprechenden alpha, beta-ungesättigten Carbonylverbindungen. Ganz besonders bevorzugte Beispiele sind die Dehydrierung von Cyclopentanon zu 2-Cyclopentenon, von Butanon zu Butenon, von Butyraldehyd zu Crotonaldehyd, von Cyclohexanon zu 2-Cyclohexenon und von Isovaleraldehyd zu Prenal (2-Methylbut-2-enal).

15 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit auch ein Verfahren zur Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen, bevorzugt von cyclischen und acyclischen Carbonylverbindungen, besonders bevorzugt von cyclischen und acyclischen Aldehyden und Ketonen, zu den entsprechenden alpha, beta-ungesättigten Carbonylverbindungen durch Inkontaktbringen des zu dehydrierenden Kohlenwasserstoffs mit der oben beschriebenen katalytisch aktiven Zusammensetzungen enthaltend Pd und Bi bzw. Pd, Rh und Bi sowie gegebenenfalls ein oder mehrere weitere Elemente aus der Gruppe (a) bzw. (a') als Aktivkomponente.

25 Besonders bevorzugt wird die Dehydrierung wenigstens in Gegenwart von Sauerstoff durchgeführt.

30 Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung auch die Verwendung einer katalytisch aktiven Zusammensetzung obiger Art zur Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen in Gegenwart von Sauerstoff, sowie ein entsprechendes Verfahren.

35 In einer weiterhin bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird die Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen unter Verwendung einer katalytisch aktiven Zusammensetzung, wie oben beschrieben, in Gegenwart von wenigstens Sauerstoff und Wasser durchgeführt.

Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung auch die Verwendung der oben beschriebenen katalytisch aktiven Zusammensetzungen zur Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen, dadurch gekennzeichnet, dass die Dehydrierung wenigstens in Gegenwart von Sauerstoff und Wasser stattfindet, sowie ein entsprechendes Verfahren.

Den Sauerstoffgehalt bei Dehydrierung, welche wenigstens in Gegenwart von Sauerstoff oder Sauerstoff und Wasser durchgeführt werden, liegt im Rahmen der vorliegenden Erfindung im Verhältnis zum Gesamtvolumen der zugeführten Edukte im Bereich von 1 Vol.-% bis 50 Vol.-%, bevorzugt im Bereich von 1 Vol.-% bis 30 Vol.-% und besonders bevorzugt im Bereich von 1 Vol.-% bis 10 Vol.-% oder von 20 bis 30 Vol.-%.

Der Wassergehalt bei Dehydrierungen, welche wenigstens in Gegenwart von Sauerstoff und Wasserstoff durchgeführt werden, liegt im Verhältnis zum Gesamtvolumen der zugeführten Edukte im Bereich von 1 Vol.-% bis 50 Vol.-%, bevorzugt im Bereich von 5 Vol.-% bis 35 Vol.-%, besonders bevorzugt im Bereich von 5 Vol.-% bis 25 Vol.-%. Gegebenenfalls kann bei den vorgeschriebenen Dehydrierungen Stickstoff als Balancegas zugeführt werden.

Der Kohlenwasserstoffgehalt bei Dehydrierungen, welche wie oben beschrieben durchgeführt werden, liegt bezogen auf das Gesamtvolumen der zugeführten Edukte im Bereich von 0 bis 90 Vol.-%, bevorzugt im Bereich von 0,01 bis 25 Vol.-% besonders bevorzugt im Bereich von 0.1 bis 4 Vol.-% oder von 15 bis 25 Vol.-% liegt.

Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung auch die Verwendung einer katalytisch aktiven Zusammensetzung, wie oben beschrieben, zur Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen, wobei das Kohlenwasserstoff-zu-Sauerstoff-Verhältnis im Rahmen der vorliegenden Erfindung in einem Bereich von 3 : 1 bis 1 : 20, bevorzugt in einem Bereich von 1 : 1 bis 1 : 7, besonders bevorzugt in einem Bereich von 1 : 2 bis 1 : 5 liegt, sowie ein entsprechendes Verfahren.

Ebenfalls betrifft die vorliegende Erfindung auch die Verwendung einer katalytisch aktiven Zusammensetzung, wie oben beschrieben, zur Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen, wobei das Kohlenwasserstoff-zu-Wasser-Verhältnis im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens in einem Bereich von 3 : 1 bis 1 : 50, bevorzugt in

einem Bereich von 1 : 5 bis 1 : 40, besonders bevorzugt in einem Bereich von 1 : 10 bis 1 : 30 liegt, sowie ein entsprechendes Verfahren.

Im Allgemeinen bestehen bezüglich der Verfahrensbedingungen der mittels einer
5 katalytisch aktiven Zusammensetzung im Rahmen der vorliegenden Erfindung durchzuführenden Dehydrierung keine Einschränkungen. Die erfindungsgemäßen katalytischen Zusammensetzungen zeichnen sich aber dadurch aus, dass sie eine Dehydrierung schon bei relativ niedrigen Temperaturen von deutlich unterhalb 400 °C ermöglichen. Die Katalysatoraktivität bleibt über lange Zeit praktisch unverändert, so
10 dass eine Reaktivierung nur selten erforderlich ist. Auch werden als Nebenprodukte überwiegend leicht abzutrennende gasförmige Nebenprodukte gebildet.

Die Reaktionstemperaturen im Rahmen der aufgeführten Dehydrierungen liegen in einem Bereich zwischen im Allgemeinen 150°C und 450°C, bevorzugt zwischen 200
15 und 450 °C, besonders bevorzugt zwischen 250°C und 400°C und insbesondere zwischen 250 und 360 °C.

Die jeweilige Gasbelastung (GHSV) liegt dabei in einem Bereich zwischen 100 h⁻¹ und 100000 h⁻¹, bevorzugt zwischen 500 h⁻¹ und 30000 h⁻¹ und besonders bevorzugt
20 zwischen 3000 h⁻¹ und 15000 h⁻¹.

Für die Dehydrierung von Cyclohexanon zu 2-Cyclohexenon haben sich folgende Reaktionsbedingungen unter anderem als günstig erwiesen: die Umsetzung findet bei einer Temperatur zwischen 360 und 450 °C, bevorzugt zwischen 410 und 425 °C statt.
25 Die Belastung (GHSV) liegt zwischen 2000 und 9000 h⁻¹, bevorzugt zwischen 3000 und 6000 h⁻¹. Der Cyclohexanon-Gehalt im Einsatzgasstrom (Feed) liegt zwischen 1 Vol.-% und 5 Vol.-%, bevorzugt zwischen 3 Vol.-% und 4 Vol.-%. Das Cyclohexanon : Sauerstoff – Molverhältnis im Einsatzgasstrom beträgt um 1 : 2 für maximalen Cyclohexanon-Umsatz (maximale Ausbeute an 2-Cyclohexenon) und beträgt um 1 : 1
30 für maximale Selektivität der 2-Cyclohexenon-Bildung. Der Einsatzgasstrom kann 5 bis 15 Vol.-% Wasser, vorzugsweise ca. 10 Vol.-% Wasser enthalten.

Für die Dehydrierung von Cyclopentanon zu 2-Cyclopentenon haben sich folgende Reaktionsbedingungen unter anderem als günstig erwiesen: die Umsetzung findet bei
35 einer Temperatur zwischen 370 und 410 °C statt. Die Belastung (GHSV) liegt insbesondere zwischen 5000 und 7000 h⁻¹. Der Cyclopentanon-Gehalt im Einsatzgasstrom (Feed) liegt zwischen 3 Vol.-% und 5 Vol.-%. Das Cyclopentanon :
B04/0494 IB/XS/arw

Sauerstoff – Molverhältnis im Einsatzgasstrom beträgt um 1 : 2 für maximalen Cyclopentanon-Umsatz (maximale Ausbeute an 2-Cyclopentanon) und beträgt um 1 : 1 für maximale Selektivität der 2-Cyclopentanon-Bildung. Der Einsatzgasstrom kann 5 bis 15 Vol.-% Wasser enthalten.

5 Für die Dehydrierung von Isovaleraldehyd zu Prenal haben sich folgende Reaktionsbedingungen als günstig erwiesen: die Umsetzung findet bei einer Temperatur zwischen 270°C und 370°C, bevorzugt zwischen 290°C und 330°C statt. Die Belastung (GHSV) liegt zwischen 1000 h⁻¹ und 9000 h⁻¹, bevorzugt zwischen 3000
10 h⁻¹ und 6000 h⁻¹. Der Isovaleraldehyd-Gehalt im Einsatzgasstrom (Feed) liegt zwischen 1 und 5 Vol.-%, bevorzugt bei 2 bis 3 Vol.-%. Das Isovaleraldehyd-zu-Sauerstoff-Molverhältnis im Einsatzgasstrom liegt zwischen 1:1 bis 1:15, bevorzugt im Bereich 1:3 bis 1:8. Der Einsatzgasstrom kann zwischen 0 und 30 Vol.-% Wasser aufweisen, bevorzugt enthält er 10 bis 20 Vol.-% Wasser.

15 Der Dehydrierungskatalysator kann im Reaktor fest angeordnet oder z.B. in Form eines Wirbelbettes eingesetzt werden und eine entsprechende Gestalt haben. Geeignet sind z.B. Formen wie Splitt, Tabletten, Monolithe, Kugeln, oder Extrudate (Stränge, Wagenräder, Sterne, Ringe).

20 Eine geeignete Reaktorform ist der Festbettrohr- oder Rohrbündelreaktor. Bei diesen befindet sich der Katalysator als Festbett in einem Reaktionsrohr oder in einem Bündel von Reaktionsrohren. Die Reaktionsrohre werden üblicherweise dadurch indirekt beheizt, dass in dem die Reaktionsrohre umgebenden Raum ein Gas, z.B. ein
25 Kohlenwasserstoff wie Methan, verbrannt wird oder ein Wärmeträgermedium (Salzbad, Wälzgas etc.) eingesetzt wird. Es kann auch eine elektrische Beheizung der Reaktionsrohre mit Heizmanschetten erfolgen. Übliche Reaktionsrohr-Innendurchmesser betragen etwa 1 bis 15 cm. Ein typischer Dehydrierrohrbündelreaktor umfasst ca. 10 bis 32000 Reaktionsrohre.

30 Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist es möglich, die erfindungsgemäße katalytisch aktiven Zusammensetzungen bei einem Absinken ihrer katalytischen Aktivität im Rahmen ihres Einsatzes in bestimmten Umsetzungen zu regenerieren und sodann erneut einzusetzen.

35

Im Allgemeinen erfolgt die Regenerierung durch Abbrennen des auf der Katalysatoroberfläche abgelagerten Koks in Gegenwart von Sauerstoff. Hierzu wird Luft oder Sauerstoff, der mit Inertgasen verdünnt sein kann, zu dem Einsatzgasstrom, der die zu dehydrierende Verbindung enthält, zugegeben, wobei deren Gehalt in dem Gasstrom während der Regenerierung auf 0 Vol.-% reduziert werden kann. Die Regenerierung wird bei einer Temperatur von im Allgemeinen 200 bis 400 °C durchgeführt.

In einer Variante der Regenerierung wird die erfindungsgemäßen katalytisch aktiven Zusammensetzung zunächst bei Temperaturen von 200 bis 400°C, bevorzugt von 250 bis 350°C in einem Zeitraum von 1 min bis 100 h, bevorzugt 10 min bis 24 h, besonders bevorzugt 30 min bis 1,5 h abgebrannt, sodass der auf der Katalysatoroberfläche abgelagerte Koks zu Kohlendioxid abbrennt.

Bevorzugt wird der Abbrand im Rahmen der vorliegenden Erfindung bei einer Temperatur um 350°C in einer Atmosphäre von etwa 1 % Sauerstoff in Stickstoff, bevorzugt 5 % Sauerstoff in Stickstoff, besonders bevorzugt etwa 10 % Sauerstoff in Stickstoff durchgeführt.

Nach dem Abbrand wird die die katalytisch aktive Zusammensetzung umgebende Atmosphäre mit Stickstoff sauerstofffrei gespült.

Als dritter Schritt im Rahmen der Regenerierung erfolgt eine Wasserstoffbehandlung der katalytisch aktiven Zusammensetzung. Diese wird bevorzugt bei Temperaturen im Bereich von 220 bis 280°C, besonders bevorzugt 250 bis 270°C in Gegenwart von Formiergas durchgeführt. Besonders bevorzugt wird dabei Formiergas mit einer Zusammensetzung von etwa 3 % Wasserstoff in Stickstoff verwendet. Die Sauerstoffbehandlung erfolgt in einem Zeitraum von 1 min bis 100 h, bevorzugt 10 min bis 24 h, besonders bevorzugt 30 min bis 1,5 h.

Im Anschluss daran wird die die katalytisch aktive Zusammensetzung umgebende Atmosphäre wasserstofffrei gespült.

Die Aufarbeitung des flüssigen wasserhaltigen Reaktionsaustrags umfasst zur Abtrennung von Wasser von organischem Produkt und nicht umgesetztem Edukt vorzugsweise eine Extraktion mit einem organischen Lösungsmittel, beispielsweise Dichlormethan, Chloroform, Methyl-tert.-butylether oder Ethylacetat oder eine

Azeotropdestillation mit einem gegenüber Edukt und Produkt leichter flüchtigen organischen Lösungsmittel zur Auskreisung des Wasseranteils. Die Destillation höher siedender organischer Verbindungen, beispielsweise eines Gemischs aus Cyclopentanon und 2-Cyclopentenon, kann bei vermindertem Druck durchgeführt werden. Bevorzugt wird ein Sumpfvflüssiger, beispielsweise Propylencarbonat, zur Verringerung der thermischen Belastung der zu destillierenden höher siedenden Komponenten zugesetzt.

Im Folgenden wird die vorliegende Erfindung durch Beispiele verdeutlicht.

Die Beispiele zeigen die Herstellung verschiedener katalytisch aktiver Verbindungen sowie deren Testung auf katalytische Eigenschaften.

Soweit im Rahmen der einzelnen Beispiele nichts Gegenteiliges angegeben ist, wird für die Testung 1 ml der jeweilig katalytisch aktiven Zusammensetzung verwendet.

Beispiel 1: Pd-Rh-Bi-Co auf Steatit (Gesamtbeladung: 3 Gew.-%)

Zur Synthese des Materials 1 wurden 5g Steatit (Siebfraktion: 0,5-1,5 mm, Ceramtec) in einer Porzellanschale vorgelegt. In einem Behälter wird eine Mischung wässriger Lösungen folgender Precursoren angesetzt und durchmischt (siehe Tabelle 1):

Tabelle 1

Metallsalze:	Konz. [mol/L]:	μL	Gew.-%
Bi(NO ₃) ₃ x 5 H ₂ O	1.25	197.4	1.0
Pd(NO ₃) ₂	1.60	227.2	0.8
Rh(NO ₃) ₃ x 2 H ₂ O	2.00	313.2	1.3
Co(NO ₃) ₂ x 6 H ₂ O	1.00	43.8	0.1
Wasser		618.4	

Die entsprechende Menge der Lösungen wird per Pipette an 4 verschiedenen Stellen des keramischen Trägers aufgegeben. Anschließend wird das Material für 16h bei 80°C im Trockenschrank getrocknet. Danach erfolgt die Kalzinierung für 3h bei 550°C

- in Stickstoffatmosphäre (6 Nl/min N_2). 1 ml des Materials wird in einen Edelstahlrohrreaktor (unter den Reaktionsbedingungen inert, keine Aktivität bzgl. der Zielreaktion) eingebracht und von außen auf Reaktionstemperatur geheizt. Die Produktgasanalyse erfolgt über GC/MS mit einer HP-5-MS-Säule zur Trennung und
- 5 Bestimmung der Oxygenate.

Nach einer Konditionierung unter Feedbedingungen (s.u.) erreicht die Aktivmasse nach 3-7 Tagen ihre optimale katalytische Performance.

- 10 Bei 310°C und einer Gasbelastung (GHSV) von 7000 h^{-1} (1% Butyraldehyd, 5% Sauerstoff, 22% Wasser in Stickstoff) wurden 69,9% Butyraldehyd mit einer Selektivität zu Crotonaldehyd von 56,6% umgesetzt. Dies entspricht einer Ausbeute an Crotonaldehyd von 39,6%.
- 15 Bei 280°C und einer Gasbelastung (GHSV) von 5000 h^{-1} (1% Butyraldehyd, 4% Sauerstoff, 25% Wasser in Stickstoff) wurden 35,5% Butyraldehyd mit einer Selektivität zu Crotonaldehyd von 85,4% umgesetzt. Dies entspricht einer Ausbeute an Crotonaldehyd von 30,3%.

20 **Beispiel 2: Pd-Rh-Bi-Ag auf Steatit (Gesamtbeladung: 3 Gew.-%)**

Zur Synthese des Materials 2 wurden 5g Steatit (Siebfraktion: 0,5-1,5 mm, Ceramtec) in einer Porzellanschale vorgelegt. In einem Behälter wird eine Mischung wässriger Lösungen folgender Precursoren angesetzt und durchmischt (siehe Tabelle 2):

25

Tabelle 2

Metallsalze:	Konz. [mol/L]:	μL	Gew.-%
Bi(NO ₃) ₃ x 5 H ₂ O	1.25	296.3	1.5
Pd(NO ₃) ₂	1.60	227.3	0.75
Rh(NO ₃) ₃ x 2 H ₂ O	2.00	188.0	0.75
AgNO ₃	1.00	47.8	0.1
Wasser		641	

Die entsprechende Menge der Lösungen wird per Pipette an 4 verschiedenen Stellen des keramischen Trägers aufgegeben. Anschließend wird das Material für 16h bei 80°C im Trockenschrank getrocknet. Danach erfolgt die Kalzinierung für 3h bei 550°C in Stickstoffatmosphäre (6 NI/min N₂). 1 ml des Materials wird in einen

5 Edelstahlrohrreaktor (unter den Reaktionsbedingungen inert, keine Aktivität bzgl. der Zielreaktion) eingebracht und von außen auf Reaktionstemperatur geheizt. Die Produktgasanalyse erfolgt über GC/MS mit einer HP-5-MS-Säule zur Trennung und Bestimmung der Oxygenate.

10 Nach einer Konditionierung unter Feedbedingungen (s.u.) erreicht die Aktivmasse nach 3-7 Tagen ihre optimale katalytische Performance.

Bei 310°C und einer GHSV von 10000 h⁻¹ (1% Butyraldehyd, 4% Sauerstoff, 15% Wasser in Stickstoff) wurden 54,4% Butyraldehyd mit einer Selektivität zu Crotonaldehyd von 75,0% umgesetzt. Dies entspricht einer Ausbeute an Crotonaldehyd von 40,8%.

Bei 300°C und einer GHSV von 6000 h⁻¹ (1% Butyraldehyd, 4% Sauerstoff, 20% Wasser in Stickstoff) wurden 39,2% Butyraldehyd mit einer Selektivität zu Crotonaldehyd von 87,4% umgesetzt. Dies entspricht einer Ausbeute an Crotonaldehyd von 34,2%.

Beispiel 3: Pd-Rh-Bi-Pt auf Steatit (Gesamtbeladung: 3 Gew.-%)

25 Zur Synthese des Materials 3 wurden 5g Steatit (Siebfraktion: 0,5-1,5 mm, Ceramtec) in einer Porzellanschale vorgelegt. In einem Behälter wird eine Mischung wässriger Lösungen folgender Precursoren angesetzt und durchmischt (siehe Tabelle 3):

Tabelle 3

30

Metallsalze:	Konz. [mol/L]:	μ L	Gew.-%
Bi(NO ₃) ₃ x 5 H ₂ O	1.25	197.4	1
Pd(NO ₃) ₂	1.60	227.2	0.75
Rh(NO ₃) ₃ x 2 H ₂ O	2.00	313.2	1.25
EApt(IV) [(NH ₄) ₂ (EtOH) ₂][Pt(OH) ₆]	0.500	26.4	0.05
Wasser		636	

Die entsprechende Menge der Lösungen wird per Pipette an 4 verschiedenen Stellen des keramischen Trägers aufgegeben. Anschließend wird das Material für 16h bei 80°C im Trockenschrank getrocknet. Danach erfolgt die Kalzinierung für 3h bei 550°C in Stickstoffatmosphäre (6 NI/min N₂). 1 ml des Materials wird in einen

5 Edelstahlrohrreaktor (unter den Reaktionsbedingungen inert, keine Aktivität bzgl. der Zielreaktion) eingebracht und von außen auf Reaktionstemperatur geheizt. Die Produktgasanalyse erfolgt über GC/MS mit einer HP-5-MS-Säule zur Trennung und Bestimmung der Oxygenate.

10 Nach einer Konditionierung unter Feedbedingungen (s.u.) erreicht die Aktivmasse nach 3-7 Tagen ihre optimale katalytische Performance.

15 Bei 300°C und einer GHSV von 5000 h⁻¹ (1% Butyraldehyd, 4% Sauerstoff, 25% Wasser in Stickstoff) wurden 68,2% Butyraldehyd mit einer Selektivität zu Crotonaldehyd von 59,0% umgesetzt. Dies entspricht einer Ausbeute an Crotonaldehyd von 40,3%.

20 Bei 280°C und einer GHSV von 3000 h⁻¹ (1% Butyraldehyd, 3% Sauerstoff, 25% Wasser in Stickstoff) wurden 39,6% Butyraldehyd mit einer Selektivität zu Crotonaldehyd von 82,5% umgesetzt. Dies entspricht einer Ausbeute an Crotonaldehyd von 32,6%.

Beispiel 4: Pd-Bi-Au auf Steatit (Gesamtbeladung: 3 Gew.-%)

25 Zur Synthese des Materials 4 wurden 5g Steatit (Siebfraktion: 0,5-1,5 mm, Ceramtec) in einer Porzellanschale vorgelegt. In einem Behälter wird eine Mischung wässriger Lösungen folgender Precursoren angesetzt und durchmischt (siehe Tabelle 4):

Tabelle 4

Metallsalze:	Konz. [mol/L]:	μL	Gew.-%
Bi(NO ₃) ₃ x 5 H ₂ O	1.25	296.0	1.5
Pd(NO ₃) ₂	1.60	227.0	0.75
HAuCl ₄ x H ₂ O	1.00	196.3	0.75
Wasser		680.7	

30

- Die entsprechende Menge der Lösungen wird per Pipette an 4 verschiedenen Stellen des keramischen Trägers aufgegeben. Anschließend wird das Material für 16h bei 80°C im Trockenschrank getrocknet. Danach erfolgt die Kalzinierung für 3h bei 550°C in Stickstoffatmosphäre (6 NI/min N₂). 1 ml des Materials wird in einen
- 5 Edelstahlrohrreaktor (unter den Reaktionsbedingungen inert, keine Aktivität bzgl. der Zielreaktion) eingebracht und von außen auf Reaktionstemperatur geheizt. Die Produktgasanalyse erfolgt über GC/MS mit einer HP-5-MS-Säule zur Trennung und Bestimmung der Oxygenate.
- 10 Nach einer Konditionierung unter Feedbedingungen (s.u.) erreicht die Aktivmasse nach 3-7 Tagen ihre optimale katalytische Performance.

- Bei 350°C und einer GHSV von 6000 h⁻¹ (1% Butyraldehyd, 4% Sauerstoff, 20% Wasser in Stickstoff) wurden 71,9% Butyraldehyd mit einer Selektivität zu
- 15 Crotonaldehyd von 36,5% umgesetzt. Dies entspricht einer Ausbeute an Crotonaldehyd von 26,2%.

- Bei 325°C und einer GHSV von 6000 h⁻¹ (1% Butyraldehyd, 4% Sauerstoff, 20% Wasser in Stickstoff) wurden 49,0% Butyraldehyd mit einer Selektivität zu
- 20 Crotonaldehyd von 40,3% umgesetzt. Dies entspricht einer Ausbeute an Crotonaldehyd von 19,8%.

Beispiel 5: Pd-Bi-Au auf Steatit (Gesamtbeladung: 3 Gew.-%)

- 25 Zur Synthese des Materials 5 wurden 5g Steatit (Siebfraktion: 0,5-1,5 mm, Ceramtec) in einer Porzellanschale vorgelegt. In einem Behälter wird eine Mischung wässriger Lösungen folgender Precursoren angesetzt und durchmischt (siehe Tabelle 5):

Tabelle 5

30

Metallsalze:	Konz. [mol/L]:	μL	Gew.-%
Bi(NO ₃) ₃ x 5 H ₂ O	1.25	296.0	1.5
Pd(NO ₃) ₂	1.60	151.4	0.5
HAuCl ₄ x H ₂ O	1.00	261.7	1
Wasser		691.0	

Die entsprechende Menge der Lösungen wird per Pipette an 4 verschiedenen Stellen des keramischen Trägers aufgegeben. Anschließend wird das Material für 16h bei 80°C im Trockenschrank getrocknet. Danach erfolgt die Kalzinierung für 3h bei 550°C in Stickstoffatmosphäre (6 Nl/min N₂). 1 ml des Materials wird in einen

- 5 Edelstahlrohrreaktor (unter den Reaktionsbedingungen inert, keine Aktivität bzgl. der Zielreaktion) eingebracht und von außen auf Reaktionstemperatur geheizt. Die Produktgasanalyse erfolgt über GC/MS mit einer HP-5-MS-Säule zur Trennung und Bestimmung der Oxygenate.
- 10 Nach einer Konditionierung unter Feedbedingungen (s.u.) erreicht die Aktivmasse nach 3-7 Tagen ihre optimale katalytische Performance.

- 15 Bei 350°C und einer GHSV von 6000 h⁻¹ (1% Butyraldehyd, 4% Sauerstoff, 20% Wasser in Stickstoff) wurden 68,6% Butyraldehyd mit einer Selektivität zu Crotonaldehyd von 43,9% umgesetzt. Dies entspricht einer Ausbeute an Crotonaldehyd von 30,2%.

- 20 Bei 315°C und einer GHSV von 6000 h⁻¹ (1% Butyraldehyd, 4% Sauerstoff, 10% Wasser in Stickstoff) wurden 40,3% Butyraldehyd mit einer Selektivität zu Crotonaldehyd von 55,9% umgesetzt. Dies entspricht einer Ausbeute an Crotonaldehyd von 22,6%.

Beispiel 6: Pd-Bi-Rh auf Steatit (Gesamtbeladung: 3 Gew.-%)

- 25 Zur Synthese des Materials 6 wurden 5g Steatit (Siebfraktion: 0,5-1,5 mm, Ceramtec) in einer Porzellanschale vorgelegt. In einem Behälter wird eine Mischung wässriger Lösungen folgender Precursoren angesetzt und durchmischt (siehe Tabelle 6):

Tabelle 6

30

Metallsalze:	Konz. [mol/L]:	μ L	Gew.-%
Bi(NO ₃) ₃ x 5 H ₂ O	1.25	296.0	1.5
Pd(NO ₃) ₂	1.60	227.0	0.75
Rh(NO ₃) ₃ x 2 H ₂ O	1.50	250.5	0.75
Wasser		627	

Die entsprechende Menge der Lösungen wird per Pipette an 4 verschiedenen Stellen des keramischen Trägers aufgegeben. Anschließend wird das Material für 16h bei 80°C im Trockenschrank getrocknet. Danach erfolgt die Kalzinierung für 3h bei 550°C in Stickstoffatmosphäre (6 Nl/min N₂). 1 ml des Materials wird in einen

5 Edelstahlrohrreaktor (unter den Reaktionsbedingungen inert, keine Aktivität bzgl. der Zielreaktion) eingebracht und von außen auf Reaktionstemperatur geheizt. Die Produktgasanalyse erfolgt über GC/MS mit einer HP-5-MS-Säule zur Trennung und Bestimmung der Oxygenate.

10 Nach einer Konditionierung unter Feedbedingungen (s.u.) erreicht die Aktivmasse nach 3-7 Tagen ihre optimale katalytische Performance.

Bei 325°C und einer GHSV von 10000 h⁻¹ (1% Butyraldehyd, 4% Sauerstoff, 10% Wasser in Stickstoff) wurden 66,6% Butyraldehyd mit einer Selektivität zu

15 Crotonaldehyd von 56,6% umgesetzt. Dies entspricht einer Ausbeute an Crotonaldehyd von 37,6%.

Bei 290°C und einer GHSV von 10000 h⁻¹ (1% Butyraldehyd, 3% Sauerstoff, 10% Wasser in Stickstoff) wurden 28,7% Butyraldehyd mit einer Selektivität zu

20 Crotonaldehyd von 72,9% umgesetzt. Dies entspricht einer Ausbeute an Crotonaldehyd von 20,8%.

Beispiel 7: Pd-Bi-Rh auf Steatit (Gesamtbeladung: 3 Gew.-%)

25 Zur Synthese des Materials 7 wurden 5g Steatit (Siebfraktion: 0,5-1,5 mm, Ceramtec) in einer Porzellanschale vorgelegt. In einem Behälter wird eine Mischung wässriger Lösungen folgender Precursoren angesetzt und durchmischt (siehe Tabelle 7):

Tabelle 7

30

Metallsalze:	Konz. [mol/L]:	μL	Gew.-%
Bi(NO ₃) ₃ x 5 H ₂ O	1.25	296.0	1.5
Pd(NO ₃) ₂	1.60	302.7	1
Rh(NO ₃) ₃ x 2 H ₂ O	1.50	167.0	0.5
Wasser		634	

- Die entsprechende Menge der Lösungen wird per Pipette an 4 verschiedenen Stellen des keramischen Trägers aufgegeben. Anschließend wird das Material für 16 h bei 80°C im Trockenschrank getrocknet. Danach erfolgt die Kalzinierung für 3 h bei 550°C in Stickstoffatmosphäre (6 Nl/min N_2). 1 ml des Materials wird in einen
- 5 Edelstahlrohrreaktor (unter den Reaktionsbedingungen inert, keine Aktivität bzgl. der Zielreaktion) eingebracht und von außen auf Reaktionstemperatur geheizt. Die Produktgasanalyse erfolgt über GC/MS mit einer HP-5-MS-Säule zur Trennung und Bestimmung der Oxygenate.
- 10 Nach einer Konditionierung unter Feedbedingungen (s.u.) erreicht die Aktivmasse nach 3-7 Tagen ihre optimale katalytische Performance.

- Bei 305°C und einer GHSV von 7500 h^{-1} (1% Butyraldehyd, 4% Sauerstoff, 20% Wasser in Stickstoff) wurden 68,1% Butyraldehyd mit einer Selektivität zu
- 15 Crotonaldehyd von 52,2% umgesetzt. Dies entspricht einer Ausbeute an Crotonaldehyd von 35,5%.

- Bei 305°C und einer GHSV von 7500 h^{-1} (1% Butyraldehyd, 4% Sauerstoff, 20% Wasser in Stickstoff) wurden 68,1% Butyraldehyd mit einer Selektivität zu
- 20 Crotonaldehyd von 52,2% umgesetzt. Dies entspricht einer Ausbeute an Crotonaldehyd von 35,5%.

Beispiel 8: Pd-Bi auf Steatit (Gesamtbeladung: 2 Gew.-%)

- 25 Zur Synthese des Materials 8 wurden 5g Steatit (Siebfraction: 0,5-1,5 mm, Ceramtec) in einer Porzellanschale vorgelegt. In einem Behälter wird eine Mischung wässriger Lösungen folgender Precursoren angesetzt und durchmischt (siehe Tabelle 8):

Tabelle 8

30

Metallsalze:	Konz. [mol/L]:	μL	Gew.-%
$\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$	1.30	334.6	1
$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \times 5 \text{ H}_2\text{O}$	1.23	353.7	1
Wasser		712	

- Die entsprechende Menge der Lösungen wird per Pipette an 4 verschiedenen Stellen des keramischen Trägers aufgegeben. Anschließend wird das Material für 16 h bei 80°C im Trockenschrank getrocknet. Danach erfolgt die Kalzinierung für 3h bei 550°C in Stickstoffatmosphäre (6 Nl/min N₂). 1 ml des Materials wird in einen
- 5 Edelstahlrohrreaktor (unter den Reaktionsbedingungen inert, keine Aktivität bzgl. der Zielreaktion) eingebracht und von außen auf Reaktionstemperatur geheizt. Die Produktgasanalyse erfolgt über GC/MS mit einer HP-5-MS-Säule zur Trennung und Bestimmung der Oxygenate.
- 10 Nach einer Konditionierung unter Feedbedingungen (s.u.) erreicht die Aktivmasse nach 3-7 Tagen ihre optimale katalytische Performance.

- Bei 340°C und einer GHSV von 6000 h⁻¹ (1% Butyraldehyd, 6% Sauerstoff, 20% Wasser in Stickstoff) wurden 64,0% Butyraldehyd mit einer Selektivität zu
- 15 Crotonaldehyd von 43,3% umgesetzt. Dies entspricht einer Ausbeute an Crotonaldehyd von 27,7%.

- Bei 340°C und einer GHSV von 6000 h⁻¹ (2% Butyraldehyd, 4% Sauerstoff, 25% Wasser in Stickstoff) wurden 31,8% Butyraldehyd mit einer Selektivität zu
- 20 Crotonaldehyd von 73,2% umgesetzt. Dies entspricht einer Ausbeute an Crotonaldehyd von 23,3%.

Beispiel 9: Pd-Bi-Rh-Sb auf Steatit (Gesamtbeladung: 3 Gew.-%)

- 25 Zur Synthese des Materials 9 wurden 5g Steatit (Siebfraktion: 0,5-1,5 mm, Ceramtec) in einer Porzellanschale vorgelegt. In einem Behälter wurde eine Mischung wässriger Lösungen folgender Precursoren angesetzt und durchmischt (siehe Tabelle 9):

Tabelle 9

30

Metallsalze:	Konz. [mol/L]:	μL	Gew.-%
Pd(NO ₃) ₂	1.25	184.1	0.5
Rh(NO ₃) ₃ x 2 H ₂ O	1.50	153.4	0.5
Sb(C ₂ H ₃ O ₂) ₃	0.7275	158.2	0.25
Bi(NO ₃) ₃ x 5 H ₂ O	1.25	276.2	0.75
Wasser		628.0	

Die entsprechende Menge der Lösungen wird per Pipette an 4 verschiedenen Stellen des keramischen Trägers aufgegeben. Anschließend wird das Material für 16h bei 80°C im Trockenschrank getrocknet. Danach erfolgt die Kalzinierung für 3h bei 550°C in Stickstoffatmosphäre (6 Nl/min N₂). 1 ml des Materials wird in einen

5 Edelstahlrohrreaktor (unter den Reaktionsbedingungen inert, keine Aktivität bzgl. der Zielreaktion) eingebracht und von außen auf Reaktionstemperatur geheizt. Die Produktgasanalyse erfolgt über GC/MS mit einer HP-5-MS-Säule zur Trennung und Bestimmung der Oxygenate.

- 10 Nach einer Konditionierung unter Feedbedingungen (s.u.) erreicht die Aktivmasse nach 3-7 Tagen ihre optimale katalytische Performance.

- 15 Bei 350°C und einer GHSV von 3000 h⁻¹ (1% Butyraldehyd, 4% Sauerstoff, 20% Wasser in Stickstoff) wurden 54,0% Butyraldehyd mit einer Selektivität zu Crotonaldehyd von 33,7% umgesetzt. Dies entspricht einer Ausbeute an Crotonaldehyd von 18,2%.

- 20 Bei 350°C und einer GHSV von 6000 h⁻¹ (1% Butyraldehyd, 1% Sauerstoff, 20% Wasser in Stickstoff) wurden 17,5% Butyraldehyd mit einer Selektivität zu Crotonaldehyd von 46,6% umgesetzt. Dies entspricht einer Ausbeute an Crotonaldehyd von 8,2%.

Beispiel 10: Pd-Bi-Rh-Pt auf Siliciumcarbid (Gesamtbeladung: 3 Gew.-%)

- 25 Zur Synthese des Materials 10 wurden 5g Siliziumcarbid (Siebfraktion: 0,5-1,5 mm, Norton) in einer Porzellanschale vorgelegt. In einem Behälter wird eine Mischung wässriger Lösungen folgender Precursoren angesetzt und durchmischt (siehe Tabelle 10):

- 30 Tabelle 10

Metallsalze:	Konz. [mol/L]:	μL	Gew.-%
Pd(NO ₃) ₂	1.25	363,3	0,6
Rh(NO ₃) ₃ x 2 H ₂ O	1.50	666,3	1,33
AgNO ₃	1,00	38,2	0,08
Bi(NO ₃) ₃ x 5 H ₂ O	1.25	197,3	1
Wasser		2734,8	

Die entsprechende Menge der Lösungen wird per Pipette an 4 verschiedenen Stellen des keramischen Trägers aufgegeben. Anschließend wird das Material für 16h bei 80°C im Trockenschrank getrocknet. Danach erfolgt die Kalzinierung für 3h bei 550°C in Stickstoffatmosphäre (6 Nl/min N₂). 1 ml des Materials wird in einen Edelstahlrohrreaktor (unter den Reaktionsbedingungen inert, keine Aktivität bzgl. der Zielreaktion) eingebracht und von außen auf Reaktionstemperatur geheizt. Die Produktgasanalyse erfolgt über GC/MS mit einer HP-5-MS-Säule zur Trennung und Bestimmung der Oxygenate.

Nach einer Konditionierung unter Feedbedingungen (s.u.) erreicht die Aktivmasse nach 3-7 Tagen ihre optimale katalytische Performance.

Bei 260°C und einer GHSV von 5000h⁻¹ (1% Butyraldehyd, 2% Sauerstoff, 15% Wasser in Stickstoff) wurden 69,9% Butyraldehyd mit einer Selektivität zu Crotonaldehyd von 65,6% umgesetzt. Dies entspricht einer Ausbeute an CRA von 46,5%.

Bei 270°C und einer GHSV von 5000h⁻¹ (1% Butyraldehyd, 4% Sauerstoff, 15% Wasser in Stickstoff) wurden 78,2% Butyraldehyd mit einer Selektivität zu Crotonaldehyd von 58,3% umgesetzt. Dies entspricht einer Ausbeute an CRA von 45,6%.

Beispiel 11: GHSV-Abhängigkeit

Das Material aus Beispiel 1 (Einbau von 1ml Katalysatorvolumen in den Testreaktor) wurde stellvertretend für die gesamte, beanspruchte Materialklasse bei 300°C und den Feedbedingungen 1% Butyraldehyd, 4 % O₂, 25 % H₂O und Rest N₂ bei verschiedenen Gasbelastungen getestet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 1 wiedergegeben. Das Ausbeutemaximum (Umsatz ca. 60%, Selektivität ca. 60%) bei Gasbelastungen zwischen 6000 h⁻¹ und 7000 h⁻¹ ist gut zu erkennen. Das Maximum der Selektivität von ca. 68% bei ca. 45% Umsatz liegt bei 10 000 h⁻¹.

Beispiel 12: Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck

Das Material aus Beispiel 1 (Einbau von 1ml Katalysatorvolumen in den Testreaktor) wurde stellvertretend für die gesamte, beanspruchte Materialklasse bei 300°C und den

B04/0494 IB/XS/arw

Feedbedingungen 1% Butyraldehyd, 22 % H_2O , GHSV 7000 h^{-1} und Rest N_2 bei verschiedenen Sauerstoffpartialdrücken getestet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 2 wiedergegeben. Das Ausbeutemaximum bei Sauerstoffpartialdrücken zwischen 3% und 5 % ist gut zu erkennen. Das Maximum der Selektivität von ca.45% bei ca. 35% Umsatz liegt bei 1% O_2 und das Maximum der Ausbeute bei 5% O_2 (Umsatz 60%, Selektivität 40%, Ausbeute 24%).

Beispiel 13: Abhängigkeit von der Reaktortemperatur

- 10 Das Material aus Beispiel 2 (Einbau von 1ml Katalysatorvolumen in den Testreaktor) wurde stellvertretend für die gesamte, beanspruchte Materialklasse bei verschiedenen Temperaturen und den Feedbedingungen 1% Butyraldehyd, 4% O_2 , 15 % H_2O , Rest N_2 und GHSV 10000 h^{-1} getestet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 3 wiedergegeben. Das Ausbeutemaximum bei 310°C (Umsatz ca. 55%, Selektivität ca. 75%, Ausbeute ca. 40%) ist gut zu erkennen. Das Maximum der Selektivität liegt bei 290°C (Umsatz ca. 30%, Selektivität ca. 83%).

Beispiel 14: Abhängigkeit vom Wassergehalt

- 20 Das Material aus Beispiel 1 (Einbau von 1ml Katalysatorvolumen in den Testreaktor) wurde stellvertretend für die gesamte, beanspruchte Materialklasse bei verschiedenen Wassergehalten bei 300°C und den Feedbedingungen 1% Butyraldehyd, 4% O_2 , Rest N_2 und GHSV 5000 h^{-1} getestet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4 wiedergegeben. Das Ausbeutemaximum bei 25% H_2O (Umsatz ca. 70%, Selektivität ca. 45%, Ausbeute ca. 30%) ist gut zu erkennen. Das Maximum der Selektivität liegt bei 10% Wassergehalt (Umsatz ca. 60%, Selektivität ca. 50%).

Beispiel 15: Verschiedene katalytisch aktive Zusammensetzungen umfassend eine Aktivkomponente auf Steatit (Gesamtbeladung 3 Gew. -%)

30

Die Materialien 11 bis 19 wurden analog zu Beispiel 1 hergestellt.

Getestet wurde in diesem Fall jedoch lediglich ein Katalysatorvolumen von 0,1 ml.

- 35 Als Precursor kamen dabei die entsprechenden Metallnitrate in wässriger Lösung zum Einsatz, lediglich bei Pt wurde der Ethanol-Amin-Komplex eingesetzt.

Im Folgenden sind die einzelnen katalytischen Verbindungen, der bei der jeweiligen katalytischen Umsetzung von Butyraldehyd zu Crotonaldehyd erzielte Umsatz (U), die erreichte Selektivität (S), die Ausbeute (A) sowie die jeweilige Feedzusammensetzung aufgeführt:

5

11. $\text{Pd}_{0,75}\text{Rh}_{0,75}\text{Bi}_{1,5}\text{Ag}_{0,1}/\text{Steatit}$ mit $U = 54,4\%$, $S = 75,0\%$ ($A = 40,8\%$), bei 310°C , 10000h^{-1} , 1% Butyraldehyd, 4 % O_2 , 15% H_2O , Rest N_2

12. $\text{Pd}_{0,75}\text{Rh}_{0,75}\text{Bi}_{1,5}\text{Ag}_{0,1}/\text{Steatit}$ mit $U = 39,2\%$, $S = 87,4\%$ ($A = 34,2\%$), bei 300°C , 6000h^{-1} , 1% Butyraldehyd, 4 % O_2 , 20% H_2O , Rest N_2

10

13. $\text{Pd}_{0,75}\text{Rh}_{1,25}\text{Bi}_1\text{Pt}_{0,05}/\text{Steatit}$ mit $U = 68,2\%$, $S = 59,0\%$ ($A = 40,3\%$), bei 300°C , 5000h^{-1} , 1% Butyraldehyd, 4 % O_2 , 25% H_2O , Rest N_2

14. $\text{Pd}_{0,75}\text{Rh}_{1,25}\text{Bi}_1\text{Pt}_{0,05}/\text{Steatit}$ mit $U = 39,6\%$, $S = 82,5\%$ ($A = 32,6\%$), bei 280°C , 3000h^{-1} , 1% Butyraldehyd, 3 % O_2 , 25% H_2O , Rest N_2

15

15. $\text{Pd}_{0,325}\text{Rh}_{2,25}\text{Bi}_{0,375}\text{Co}_{0,05}/\text{Steatit}$ mit $U = 55,4\%$, $S = 82,8\%$ ($A = 45,9\%$), bei 300°C , 6000h^{-1} , 1% Butyraldehyd, 4 % O_2 , 25% H_2O , Rest N_2

16. $\text{Pd}_{0,85}\text{Rh}_{0,85}\text{Bi}_{1,25}\text{Cr}_{0,05}/\text{Steatit}$ mit $U = 50,9\%$, $S = 90,0\%$ ($A = 45,8\%$), bei 325°C , 10000h^{-1} , 2% Butyraldehyd, 8 % O_2 , 20% H_2O , Rest N_2

17. $\text{Pd}_{1,4}\text{Rh}_{0,375}\text{Bi}_{1,125}\text{Pt}_{0,1}\text{Co}_{0,05}/\text{Steatit}$ mit $U = 54,7\%$, $S = 84,8\%$ ($A = 46,4\%$), bei 300°C ,

20

6000h^{-1} , 1,8% Butyraldehyd, 6,7 % O_2 , 30,3% H_2O , Rest N_2

18. $\text{Pd}_{1,4}\text{Rh}_{0,375}\text{Bi}_{1,125}\text{Pt}_{0,1}/\text{Steatit}$ mit $U = 52,6\%$, $S = 95,2\%$ ($A = 50,0\%$), bei 300°C , 6000h^{-1} , 1% Butyraldehyd, 5 % O_2 , 25% H_2O , Rest N_2

19. $\text{Pd}_{0,8}\text{Rh}_{1,3}\text{Bi}_{0,85}\text{Ag}_{0,05}\text{Ca}_{0,05}/\text{Steatit}$ mit $U = 66,7\%$, $S = 63,6\%$ ($A = 42,4\%$), bei 300°C ,

25

6000h^{-1} , 1% Butyraldehyd, 6 % O_2 , 25% H_2O , Rest N_2

Beispiel 16: Pd-Bi-Rh-Ag auf Steatit

30

Es wurden jeweils Ansätze von 200 g Katalysator in Form von Kugeln mit 4-5 mm Durchmesser präpariert. 200 g Steatit-Kugeln der Fa. Condea wurden ohne weitere Vorbehandlung in einer auf einem Schüttelteller angeordneten Porzellanschale vorgelegt. Entsprechend der zuvor bestimmten Wasseraufnahme (der Menge des äußerlich an den Kugeln anhaftenden Wassers) wurden 20 ml einer salpetersauren Lösung von Nitraten der jeweiligen Dotierungselemente (Aktivmetalle) zu den geschüttelten Kugeln gegeben. Nach 30 Minuten Einwirkungszeit waren alle Kugeln vollständig benetzt. Unter Stickstoff-Atmosphäre wurden die Kugeln anschließend 16 h lang bei 80°C getrocknet und schließlich 3 h lang auf 550°C erhitzt. Es wurden

35

Katalysatorkugeln mit flächendeckender, sehr homogener und abriebsfester schwarzer Metallschale erhalten.

- Es wurde ein Katalysator erhalten, der die Zusammensetzung
- 5 Pd_{0,6%}Bi_{1,0%}Rh_{1,33%}Ag_{0,08%}/Steatit aufwies, wobei Indizes die Masse des jeweiligen Elements, bezogen auf das Gewicht des Trägers, in Gew.-% angeben.

Beispiel 17: Pd-Bi-Co auf Steatit

- 10 Die Herstellung des Katalysators erfolgte wie in Beispiel 16 beschrieben. Es wurde ein Katalysator der Zusammensetzung Pd_{1,5%}Bi_{1,5%}Co_{0,01%}/Steatit erhalten.

Beispiele 18 – 20: Test der katalytischen Aktivität

- 15 Es wurden jeweils 41 g (31 ml) des Katalysators aus den Beispielen 16 und 17 in einem Salzbadreaktor getestet. Der flüssige Reaktorausgang enthält praktisch ausschließlich 2-Cyclopentenon und nicht umgesetztes Cyclopentanon. Als im Nebenprodukt wird im wesentlichen Kohlendioxid erhalten. Nicht umgesetztes Cyclopentanon kann zurückgeführt werden. Die Reaktionsbedingungen sowie die
- 20 erzielten Umsätze und Selektivitäten sind in der Tabelle 11 zusammengefasst.

Tabelle 11

	Beispiel 18	Beispiel 19	Beispiel 20
Zusammensetzung	Pd _{0,6%} Bi _{1%} Rh _{1,33%} Ag _{0,08%} /Steatit	Pd _{1,5%} Bi _{1,5%} Co _{0,01%} /Steatit	Pd _{1,5%} Bi _{1,5%} Co _{0,01%} /Steatit
GHSV*	7514	7514	3570
Molverhältnis: O ₂ : N ₂ : Wasserdampf	1 : 2 : 82 : 15	1 : 2 : 82 : 15	1 : 2 : 39 : 15
Druck	Normaldruck	Normaldruck	Normaldruck
Salzbad-Temperatur [°C]	320	320	360
Umsatz	50%	51%	49%
Selektivität	37%	62%	56%
Ausbeute	19%	31%	27%
RZA [g Cyclopentenon / (h * l Katalysator)]	53	85	36

- 25 * Gesamtbelastung (Cyclopentanon + O₂ + N₂ + Dampf) in NI/h pro Katalysatorvolumen

Abbildungen zu den Beispielen 11 bis 14

Die Abbildungen 1 bis 4 geben (jeweils auf der Y-Achse aufgetragen) Umsatz (\diamond [%]), Selektivität der CRA-Bildung (\boxtimes [%]) sowie CRA-Ausbeute (\blacktriangle [%]) der katalytischen Umsetzung von Butyraldehyd zu Crotonaldehyd (CRA), welche gemäß den Beispielen 11 bis 14 erzielt wurden, in Abhängigkeit von der (jeweils auf der X-Achse aufgetragenen) GHSV [h^{-1}] (Abbildung 1), dem Sauerstoffpartialdruck [%] (Abbildung 2), der Reaktionstemperatur [$^{\circ}\text{C}$] (Abbildung 3) sowie dem Wassergehalt [%] (Abbildung 4) wieder.

Beispiel 21: Pd-Rh-Bi auf Steatit (Gesamtbeladung 3 Gew.-%)

5 g mit wässriger NaOH vorbehandelte Steatitkugeln (Siebfraktion: 0,5 bis 1,0 mm, Fa. Condea) werden in einer Porzellanschale vorgelegt. In einem Behälter wird eine Mischung von Nitraten der Aktivmetalle hergestellt. Die Nitrate der Aktivmetalle werden dabei als 1,0 mol/L-Lösung in 30 gew.-%iger HNO_3 eingesetzt. Die Zusammensetzung der Imprägnierlösung sowie des damit hergestellten Katalysators (Gew.-% Aktivmetall, bezogen auf Katalysatorgewicht) wird durch die nachstehende Tabelle 12 wiedergegeben.

Tabelle 12

Metallsalze	Konzentration [mol/L]	Menge [μL]	Konzentration Aktivmetall [Gew.-%]
$\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,0	176,2	0,375
$\text{Rh}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,0	1093,2	2,25
$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1,0	89,7	0,375
Wasser		40,9	

Die Lösung (insgesamt 1,400 μL , entsprechend der zuvor bestimmten Wasseraufnahme des Steatit-Trägers) wird mittels einer Pipette auf das Steatit aufgegeben. Anschließend wird das imprägnierte Material 16 h lang bei 80°C im Trockenschrank getrocknet. Danach wird für 3 h bei 550°C in Stickstoffatmosphäre in einem Muffelofen calciniert.

Beispiel 22: Test der katalytischen Aktivität

1 ml des in Beispiel 21 hergestellten Katalysators wird in einen Edelstahlreaktor eingebracht und auf die Reaktionstemperatur aufgeheizt. In dem vorgeheizten Reaktor

34

wird Cyclohexanon zu 2-Cyclohexenon dehydriert. In der nachstehenden Tabelle 13 sind die wesentlichen Verfahrensparameter (Reaktionstemperatur; Katalysatorbelastung (GHSV); Zusammensetzung des Einsatzgasgemischs; Cyclohexanon-Umsatz; Selektivität der 2-Cyclohexenon-Bildung; 2-Cyclohexenon-Ausbeute bezogen auf Cyclohexanon) wiedergegeben. Die Analyse des Produktgasgemischs erfolgt dabei mittels GC/MS mit einer HP-5-MS-Säule.

Tabelle 13

T[°C]	GHSV [h ⁻¹]	Cyclo hexanon [Vol.-%]	H ₂ O [Vol.- %]	N ₂ [Vol.- %]	O ₂ [Vol.- %]	Umsatz [%]	Selektivität [%]	Ausbeute [%]
390	6000	4,0	10,0	78,0	8,0	67,9	62,2	42,9
420	6000	4,0	10,0	78,0	8,0	70,7	59,9	42,3
400	6000	4,0	10,0	78,0	8,0	70,5	59,1	41,7
410	6000	4,0	10,0	78,0	8,0	73,3	54,6	40,1
380	6000	4,0	10,0	78,0	8,0	73,8	49,9	36,9
390	6000	3,0	5,0	86,0	6,0	60,4	58,2	35,2
420	6000	3,0	5,0	86,0	6,0	57,2	59,1	33,8
410	6000	3,0	5,0	86,0	6,0	54,7	61,1	33,4
380	3000	3,0	5,0	86,0	6,0	63,5	50,8	32,2
400	6000	3,0	5,0	86,0	6,0	58,0	54,8	31,8
380	3000	3,0	5,0	84,0	8,0	73,8	42,7	31,5
380	3000	3,0	5,0	88,0	4,0	53,7	58,7	31,5
400	6000	4,0	10,0	83,0	3,0	39,4	77,2	30,4
380	6000	3,0	5,0	86,0	6,0	55,9	53,8	30,1
390	6000	4,0	10,0	83,0	3,0	34,2	86,6	29,6
380	6000	4,0	10,0	83,0	3,0	40,8	72,2	29,4
370	6000	4,0	10,0	83,0	3,0	36,7	78,2	28,7
360	6000	4,0	10,0	83,0	3,0	50,3	56,7	28,5

10

15

Beispiele 23 bis 132

5 Analog Beispiel 21 wurden Katalysatoren unterschiedlicher Zusammensetzung hergestellt und analog Beispiel 22 auf ihre katalytische Aktivität in der Dehydrierung von Cyclohexanon zu 2-Cyclohexenon getestet. Die Katalysatorzusammensetzung, Feed-Zusammensetzung sowie Umsatz, Selektivität und Ausbeute der an diesen Katalysatoren durchgeführten Dehydrierung von Cyclohexanon zu 2-Cyclohexenon sind in der nachstehenden Tabelle 14 zusammengefasst.

Beispiel	Katalysatorzusammensetzung					Reaktionsbedingungen		Feedzusammensetzung [Vol.-%]				Katalysator-Performance			
	Pd [Gew.-%]	Rh [Gew.-%]	Bi [Gew.-%]	Pt [Gew.-%]	T [°C]	GHSV [h ⁻¹]	CH ₄	H ₂ O	N ₂	O ₂	Umsatz [%]	Selektivität [%]	Ausbeute [%]		
Nr.															
23	0,45	2,1	0,45	0	420	3000	2	10	84	4	65,70	60,08	39,47		
24	0,5	2	0,5	0	400	6000	3	10	81	6	62,13	62,3	38,75		
25	0,45	2,1	0,45	0	400	3000	2	10	84	4	64,86	59,30	38,47		
26	1,5	0,375	1,125	0	390	6000	3	0	92	5	57,94	65,59	38,00		
27	1,2	0,6	1,2	0	420	6000	3	0	92	5	58,48	64,94	37,98		
28	0,75	1	1,25	0,05	390	6000	3	0	92	5	56,49	66,84	37,76		
29	0,75	1	1,25	0,05	420	6000	3	10	81	6	73,24	50,88	37,27		
30	1,5	0,375	1,125	0	410	6000	3	0	92	5	57,02	65,34	37,26		
31	0,5	2	0,5	0	420	3000	2	10	84	4	64,43	56,60	36,47		
32	1,2	0,6	1,2	0	390	6000	3	0	92	5	58,49	61,89	36,20		
33	0,5	2	0,5	0	400	3000	2	10	84	4	67,44	53,23	35,90		
34	1,5	0,375	1,125	0	420	6000	3	0	92	5	59,18	60,47	35,78		
35	1,2	0,6	1,2	0	410	6000	3	0	92	5	66,77	53,33	35,61		
36	0,45	2,1	0,45	0	400	3000	3	0	91	6	60,09	59,21	35,58		
37	0,5	2	0,5	0	420	6000	3	10	81	6	69,08	51,48	35,56		
38	0,75	1	1,25	0,05	360	3000	2	10	84	4	55,75	63,62	35,47		
39	1,5	0,375	1,125	0	380	6000	3	0	92	5	64,50	54,86	35,38		
40	0,5	2	0,5	0	400	3000	3	0	91	6	62,07	56,90	35,32		

Beispiel	Katalysatorzusammensetzung				Reaktionsbedingungen		Feedzusammensetzung [Vol.-%]				Katalysator-Performance		
Nr.	Pd [Gew.-%]	Rh [Gew.-%]	Bi [Gew.-%]	Pt [Gew.-%]	T [°C]	GHSV [h ⁻¹]	CH	H ₂ O	N ₂	O ₂	Umsatz [%]	Selektivität [%]	Ausbeute [%]
41	0,75	1,5	0,75	0	390	6000	3	0	92	5	53,04	66,21	35,12
42	0,375	1,5	1,125	0	360	3000	2	10	84	4	53,86	64,83	34,92
43	0,5	2	0,5	0	380	6000	3	10	81	6	67,02	51,95	34,82
44	0,75	1	1,25	0,05	380	6000	3	10	81	6	71,70	48,35	34,67
45	1,5	0,375	1,125	0	420	6000	3	10	81	6	65,93	52,56	34,65
46	0,375	1,875	0,75	0	400	6000	3	10	81	6	58,03	59,71	34,65
47	1,5	0,375	1,125	0	400	6000	3	10	81	6	69,59	49,50	34,45
48	0,5	2	0,5	0	400	3000	2	10	82	6	79,42	43,38	34,45
49	1,2	0,6	1,2	0	400	6000	3	0	92	5	63,74	54,04	34,45
50	0,75	1,5	0,75	0	380	6000	3	0	92	5	53,63	63,95	34,30
51	0,5	2	0,5	0	360	3000	2	10	84	4	64,47	53,16	34,27
52	1,5	0	1,5	0	400	6000	3	10	81	6	58,63	58,38	34,23
53	0,45	2,1	0,45	0	420	6000	3	10	81	6	69,11	49,36	34,11
54	0,75	1	1,25	0,05	400	6000	3	10	81	6	73,94	46,07	34,07
55	0,375	2,25	0,375	0	420	6000	3	10	81	6	54,94	61,92	34,02
56	0,45	2,1	0,45	0	420	3000	3	0	91	6	63,2	53,82	34,02
57	1	1	1	0	400	3000	2	10	84	4	51,5	66,03	34,01
58	0,45	2,1	0,45	0	360	3000	2	10	84	4	62,36	54,47	33,96
59	1,2	0,6	1,2	0	420	6000	3	10	81	6	69,82	48,58	33,92
60	0,75	1,5	0,75	0	420	6000	3	0	92	5	57,28	59,17	33,89

8. September 2004

B04/0494 IB/XS/arw

Beispiel		Katalysatorzusammensetzung				Reaktionsbedingungen		Feedzusammensetzung [Vol.-%]				Katalysator-Performance			
Nr.		Pd [Gew.-%]	Rh [Gew.-%]	Bi [Gew.-%]	Pt [Gew.-%]	T [°C]	GHSV [h ⁻¹]	CH	H ₂ O	N ₂	O ₂	Umsatz [%]	Selektivität [%]	Ausbeute [%]	
61		1	0,25	1,75	0	380	6000	3	10	81	6	58,19	58,17	33,85	
62		0,75	1,5	0,75	0	410	6000	3	0	92	5	62,55	53,85	33,68	
63		0,75	1,875	0,375	0	400	6000	3	10	81	6	57,34	58,40	33,49	
64		0,75	1	1,25	0,05	410	6000	3	0	92	5	59,22	56,54	33,48	
65		1,5	0,375	1,125	0	400	6000	3	0	92	5	67,09	49,84	33,43	
66		0,45	2,1	0,45	0	360	3000	2	10	82	6	70,43	47,45	33,42	
67		0,25	1,75	1	0	400	3000	2	10	84	4	69,01	48,41	33,41	
68		0,25	1,75	1	0	380	6000	3	10	81	6	60,24	55,37	33,36	
69		0,25	1,75	1	0	380	3000	2	10	82	6	73,97	45,02	33,30	
70		0,375	1,5	1,125	0	420	3000	2	10	84	4	67,28	49,48	33,29	
71		0,75	1	1,25	0,05	400	6000	3	0	92	5	63,89	52,05	33,25	
72		0,6	1,8	0,6	0	380	6000	3	10	81	6	54,69	60,73	33,21	
73		0,6	1,8	0,6	0	400	3000	2	10	84	4	62,29	53,16	33,12	
74		0,75	1	1,25	0,05	420	6000	3	0	92	5	61,22	54,00	33,06	
75		0,45	2,1	0,45	0	400	6000	3	10	81	6	65,06	50,81	33,05	
76		1,5	0	1,5	0	360	3000	2	10	82	6	75,94	43,45	33,00	
77		0,9	0,9	1,2	0	420	6000	3	0	92	5	56,20	58,48	32,87	
78		1,5	0,375	1,125	0	360	6000	3	10	81	6	57,75	56,77	32,78	
79		1,2	0,6	1,2	0	380	6000	3	0	92	5	56,96	57,50	32,76	
80		0,5	2	0,5	0	420	3000	3	0	91	6	65,23	50,19	32,74	

B04/0494 IB/XS/arw

Beispiel	Katalysatorzusammensetzung				Reaktionsbedingungen		Feedzusammensetzung [Vol.-%]				Katalysator-Performance		
Nr.	Pd [Gew.-%]	Rh [Gew.-%]	Bi [Gew.-%]	Pt [Gew.-%]	T [°C]	GHSV [h ⁻¹]	CH	H ₂ O	N ₂	O ₂	Umsatz [%]	Selektivität [%]	Ausbeute [%]
81	0,45	2,1	0,45	0	360	6000	3	10	81	6	59,46	55,05	32,73
82	1	1	1	0	360	3000	2	10	86	2	23,90	96,90	23,16
83	1,5	0	1,5	0	340	3000	2	10	86	2	28,32	96,89	27,44
84	1,5	0	1,5	0	360	3000	2	10	86	2	19,31	96,70	18,68
85	1,2	0,6	1,2	0	360	3000	2	10	86	2	25,09	95,92	24,07
86	1,8	0,15	1,05	0	360	3000	2	10	86	2	19,96	94,64	18,89
87	1,2	0,9	0,9	0	360	3000	2	10	86	2	17,77	93,67	16,65
88	1,8	0,6	0,6	0	390	6000	3	0	92	5	18,43	93,29	17,20
89	0,15	1,8	1,05	0	360	3000	2	10	86	2	25,84	92,48	23,90
90	1	1	1	0	390	6000	3	0	92	5	23,95	92,14	22,07
91	0,9	1,2	0,9	0	360	3000	2	10	86	2	24,99	92,10	23,02
92	0,25	0,25	2,5	0	400	6000	3	10	81	6	3,36	91,66	3,08
93	1,2	1,2	0,6	0	360	3000	2	10	86	2	17,36	90,72	15,75
94	2	0,5	0,5	0	380	6000	3	0	92	5	13,23	90,23	11,94
95	2,25	0	0,75	0	360	3000	2	10	86	2	16,97	89,99	15,27
96	0,15	0,15	2,7	0	340	3000	3	0	93	4	3,47	89,96	3,12
97	2,25	0,15	0,6	0	360	3000	2	10	86	2	13,28	89,79	11,92
98	0,75	1	1,25	0,05	360	3000	2	10	86	2	35,63	89,41	31,86
99	1,125	1,5	0,375	0	400	3000	2	10	86	2	21,60	89,16	19,26
100	0,15	0,15	2,7	0	380	6000	3	10	81	6	4,85	88,21	4,28

B04/0494 IB/XS/arw

Beispiel	Katalysatorzusammensetzung					Reaktionsbedingungen		Feedzusammensetzung [Vol.-%]				Katalysator-Performance			
Nr.	Pd [Gew.-%]	Rh [Gew.-%]	Bi [Gew.-%]	Pt [Gew.-%]	T [°C]	GHSV [h ⁻¹]	CH	H ₂ O	N ₂	O ₂	Umsatz [%]	Selektivität [%]	Ausbeute [%]		
101	1,875	0,375	0,75	0	360	3000	2	10	86	2	14,55	87,81	12,77		
102	1,5	0	1,5	0	360	3000	2	10	86	2	24,45	87,52	21,40		
103	0,6	1,2	1,2	0	360	3000	2	10	86	2	26,82	87,14	23,38		
104	0,15	0,15	2,7	0	360	3000	3	0	93	4	5,29	86,35	4,57		
105	0,15	1,8	1,05	0	340	3000	2	10	86	2	25,99	85,68	22,26		
106	1	1	1	0	410	6000	3	0	92	5	26,95	85,33	23,00		
107	0,15	1,05	1,8	0	340	3000	2	10	86	2	14,82	85,15	12,62		
108	1,2	1,2	0,6	0	380	3000	2	10	86	2	19,48	84,85	16,53		
109	0,9	0,9	1,2	0	360	3000	2	10	86	2	34,38	83,87	28,83		
110	0,6	0,15	2,25	0	340	3000	2	10	86	2	9,68	83,85	8,12		
111	0,75	0	2,25	0	340	3000	2	10	86	2	12,26	83,77	10,27		
112	0,5	0,5	2	0	360	3000	2	10	84	4	24,59	83,65	20,57		
113	0,15	2,25	0,6	0	340	3000	2	10	86	2	29,52	83,20	24,56		
114	0,375	0,375	2,25	0	340	3000	2	10	86	2	9,92	83,09	8,24		
115	0,15	0,6	2,25	0	340	3000	2	10	86	2	9,38	82,08	7,70		
116	0,9	0,9	1,2	0	380	3000	2	10	86	2	31,43	81,90	25,74		
117	0,25	1,75	1	0	340	3000	2	10	86	2	34,43	81,89	28,19		
118	0,375	1,125	1,5	0	340	3000	2	10	86	2	18,50	81,78	15,13		
119	1,5	0,75	0,75	0	400	6000	3	0	92	5	19,51	80,92	15,79		
120	0,15	1,05	1,8	0	340	3000	2	10	82	6	19,51	80,70	15,75		

B04/0494 IB/XS/arw

Beispiel	Katalysatorzusammensetzung				Reaktionsbedingungen		Feedzusammensetzung [Vol.-%]				Katalysator-Performance			
	Pd [Gew.-%]	Rh [Gew.-%]	Bi [Gew.-%]	Pt [Gew.-%]	T [°C]	GHSV [h ⁻¹]	CH	H ₂ O	N ₂	O ₂	Umsatz [%]	Selektivität [%]	Ausbeute [%]	
Nr.														
121	1,5	0,375	1,125	0	360	3000	2	10	86	2	29,30	79,61	23,33	
122	1,5	0,375	1,125	0	380	3000	2	10	86	2	30,82	79,02	24,35	
123	2,25	0,6	0,15	0	360	3000	2	10	86	2	7,68	78,86	6,06	
124	0,15	0,15	2,7	0	340	3000	2	10	82	6	22,10	77,81	17,20	
125	2,25	0,6	0,15	0	400	3000	2	10	84	4	13,60	7779	10,58	
126	1,8	0,15	1,05	0	360	3000	2	10	84	4	34,77	76,83	26,71	
127	0,75	0,375	1,875	0	380	3000	2	10	86	2	27,75	76,38	21,19	
128	0,75	1	1,25	0,05	340	3000	2	10	86	2	30,71	76,22	23,41	
129	1	0,25	1,75	0	340	3000	2	10	86	2	27,96	76,14	21,29	
130	0,375	1,875	0,75	0	340	3000	2	10	86	2	34,14	75,90	25,91	
131	0,75	0,375	1,875	0	340	3000	2	10	86	2	17,70	75,65	13,39	
132	0,375	1,875	0,75	0	380	3000	2	10	86	2	39,27	75,09	29,49	

Beispiele 133 bis 281

Analog Beispiel 21 wurden Katalysatoren unterschiedlicher Zusammensetzung hergestellt und analog Beispiel 22 auf ihre katalytische Aktivität in der Dehydrierung von Isovaleraldehyd zu Prenal getestet. Die Katalysatorzusammensetzung, Feed-Zusammensetzung sowie Umsatz, Selektivität und Ausbeute der an diesen Katalysatoren durchgeführten Dehydrierung von Cyclohexanon zu 2-Cyclohexanon sind in der nachstehenden Tabelle 15 zusammengefasst.

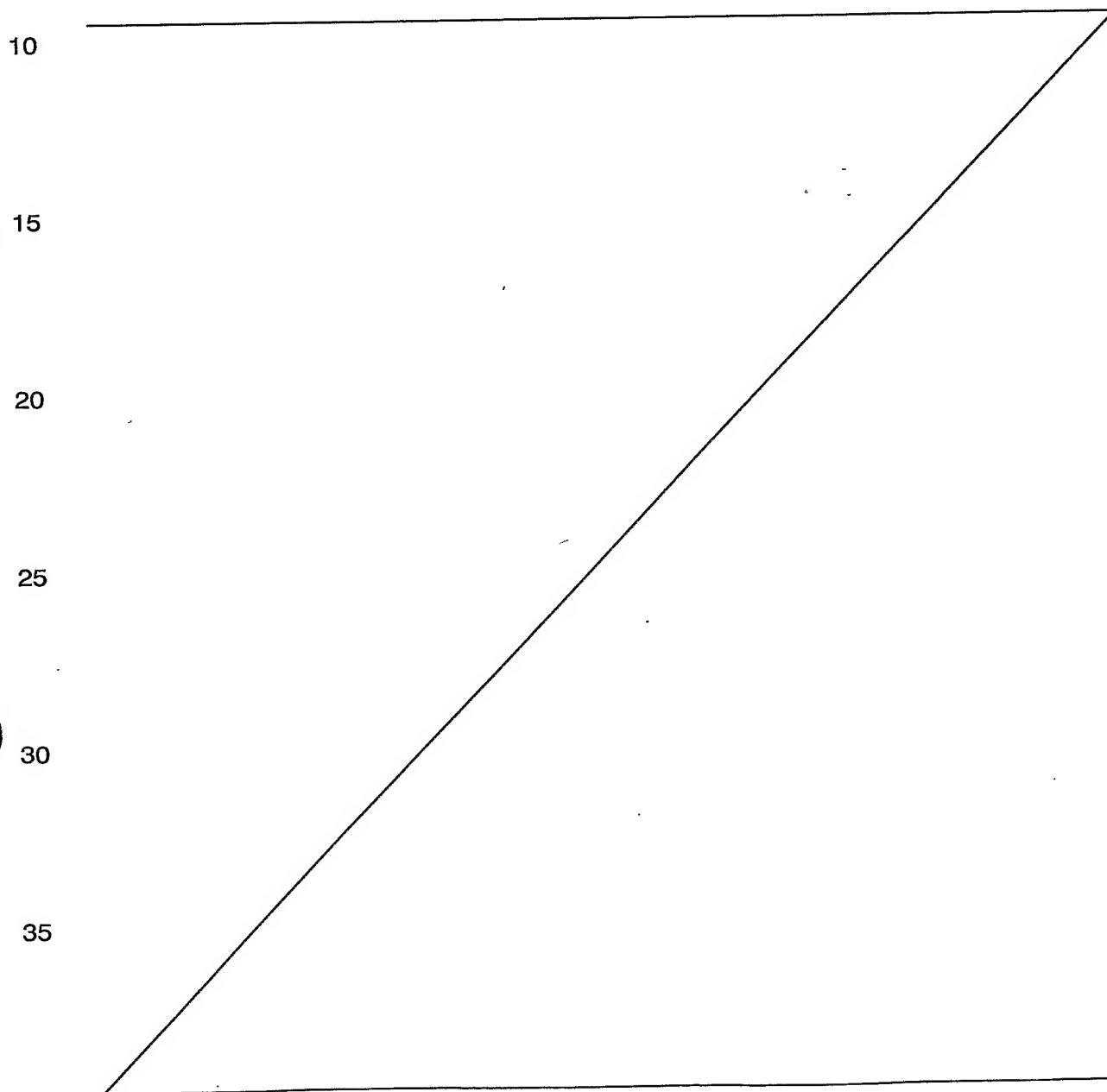


Tabelle 15

Tabelle 15

Beispiel	Katalysatorzusammensetzung				Reaktionsbedingungen		Feedzusammensetzung [Vol.-%]				Katalysator-Performance			
	Pd [Gew.-%]	Rh [Gew.-%]	Bi [Gew.-%]	Pt [Gew.-%]	T [°C]	GHSV [h ⁻¹]	CH	H ₂ O	N ₂	O ₂	Umsatz [%]	Selektivität [%]	Ausbeute [%]	
133	1,2	0,6	1,2	0	320	3000	2	20	64	14	56,76	21,38	12,14	
134	1,2	0,6	1,2	0	320	3000	2	20	70	8	38,56	30,73	11,85	
135	1,2	0,6	1,2	0	320	3000	22	20	66	12	59,87	18,79	11,25	
136	1,2	0,6	1,2	0	320	3000	2	20	68	10	53,91	20,68	11,15	
137	1,2	0,6	1,2	0	290	3000	2	20	70	8	29,08	37,58	10,93	
138	1,2	0,6	1,2	0	300	3000	2	20	68	10	24,58	42,76	10,51	
139	1,5	0,375	1,125	0	320	3000	2	20	64	14	50,71	20,40	10,35	
140	1,2	0,6	1,2	0	310	3000	2	20	70	8	29,37	33,12	9,73	
141	1,8	0,15	1,05	0	310	6000	3	20	70	8	38,35	25,32	9,71	
142	1,2	0,6	1,2	0	320	3000	2	10	81	6	41,05	23,64	9,70	
143	1,8	0,15	1,05	0	300	3000	2	20	70	8	30,88	31,24	9,65	
144	1,8	0,15	1,05	0	300	3000	2	20	68	10	32,86	29,29	9,63	
145	1,2	0,6	1,2	0	310	3000	2	20	64	14	41,41	23,03	9,53	
146	1,8	0,15	1,05	0	310	3000	2	20	64	14	43,25	22,03	9,53	
147	1,8	0,15	1,05	0	310	3000	2	20	70	8	41,22	23,07	9,51	
148	1,5	0,375	1,125	0	320	3000	2	20	66	12	53,51	17,76	9,50	
149	1,2	0,6	1,2	0	310	3000	2	20	66	12	44,34	21,06	9,34	

B04/0494 IB/XS/arw

8. September 2004

Beispiel	Katalysatorzusammensetzung					Reaktionsbedingungen			Feedzusammensetzung [Vol.-%]				Katalysator-Performance			
Nr.	Pd [Gew.-%]	Rh [Gew.-%]	Bi [Gew.-%]	Pt [Gew.-%]	T [°C]	GHSV [h ⁻¹]	CH ₄	H ₂ O	N ₂	O ₂	Umsatz [%]	Selektivität [%]	Ausbeute [%]			
150	1,2	0,6	1,2	0	310	3000	2	20	68	10	41,83	22,24	9,30			
151	1,2	0,6	1,2	0	300	3000	2	20	64	14	27,55	33,77	9,30			
152	1,8	0,15	1,05	0	310	3000	2	20	68	10	46,59	19,92	9,28			
153	1,8	0,15	1,05	0	310	3000	2	20	66	12	45,73	20,27	9,27			
154	1,8	0,15	1,05	0	320	3000	2	20	70	8	47,89	19,15	9,17			
155	1,8	0,15	1,05	0	300	3000	2	20	66	12	34,30	26,65	9,14			
156	0,75	1	1,25	0,05	290	6000	2	20	70	8	34,89	26,06	9,09			
157	1,5	0,375	1,125	0	320	6000	2	20	70	8	42,62	21,25	9,06			
158	1,5	0,375	1,125	0	310	3000	2	20	66	12	36,36	24,91	9,06			
159	1,5	0,75	0,75	0	310	6000	2	20	70	8	31,47	28,72	9,04			
160	1,5	0,75	0,75	0	320	6000	2	20	70	8	39,25	23,01	9,03			
161	1,8	0,15	1,05	0	290	3000	2	20	70	8	30,52	29,44	8,99			
162	1,8	0,15	1,05	0	300	3000	2	20	64	14	34,27	26,21	8,98			
163	1,2	0,9	0,9	0	330	3000	4	10	81	5	40,04	22,19	8,89			
164	1,5	0,375	1,125	0	320	3000	2	20	70	8	48,61	18,19	8,84			
165	1,5	0,375	1,125	0	310	3000	2	20	64	14	37,35	23,48	8,77			
166	1,8	0,15	1,05	0	320	6000	2	20	70	8	53,39	16,39	8,75			
167	1,2	0,6	1,2	0	310	3000	3	10	81	6	30,50	28,55	8,71			
168	1,5	0,375	1,125	0	310	3000	2	20	68	10	39,58	21,92	8,68			

B04/0494 IB/XS/arw

8. September 2004

Beispiel	Katalysatorzusammensetzung					Reaktionsbedingungen		Feedzusammensetzung [Vol.-%]				Katalysator-Performance			
	Nr.	Pd [Gew.-%]	Rh [Gew.-%]	Bi [Gew.-%]	Pt [Gew.-%]	T [°C]	GHSV [h ⁻¹]	CH	H ₂ O	N ₂	O ₂	Umsatz [%]	Selektivität [%]	Ausbeute [%]	
169		1,5	0,375	1,125	0	310	3000	2	20	70	8	36,42	23,82	8,67	
170		1,2	0,9	0,9	0	320	6000	2	20	70	8	33,24	25,91	8,61	
171		1,5	0,375	1,125	0	320	3000	2	20	68	10	53,73	16,00	8,59	
172		1,75	0,25	1	0	310	3000	2	20	70	8	40,62	21,07	8,56	
173		1,8	0,15	1,05	0	320	3000	2	20	66	12	54,14	15,80	8,55	
174		1,5	0	1,5	0	310	3000	2	20	64	14	52,11	16,31	8,50	
175		1,75	0,25	1	0	300	6000	2	20	70	8	29,59	28,09	8,31	
176		1,2	0,6	1,2	0	300	3000	2	20	66	12	26,12	31,58	8,25	
177		1,5	0,375	1,125	0	330	6000	2	20	70	8	57,49	14,33	8,24	
178		1,5	0,375	1,125	0	300	3000	2	20	68	10	23,29	35,09	8,18	
179		1,75	0,25	1	0	300	3000	2	20	70	8	37,46	21,72	8,14	
180		0,9	0,9	1,2	0	320	3000	2	20	64	14	28,67	28,36	8,13	
181		1,5	0,375	1,125	0	310	6000	2	20	70	8	23,27	34,91	8,12	
182		1,5	0,375	1,125	0	290	3000	2	20	70	8	23,90	33,95	8,11	
183		1,5	0,375	1,125	0	300	3000	2	20	70	8	25,80	31,31	8,08	
184		1,5	0	1,5	0	330	6000	2	20	70	8	27,77	29,04	8,06	
185		1,75	0,25	1	0	310	6000	2	20	70	8	46,87	17,20	8,06	
186		0,9	0,9	1,2	0	310	3000	4	10	81	5	42,37	18,94	8,02	
187		1,2	0,9	0,9	0	290	3000	2	20	70	8	22,91	34,91	8,00	

B04/0494 IB/XS/arw

Beispiel Nr.	Katalysatorzusammensetzung				Reaktionsbedingungen		Feedzusammensetzung [Vol.-%]				Katalysator-Performance		
	Pd [Gew.-%]	Rh [Gew.-%]	Bi [Gew.-%]	Pt [Gew.-%]	T [°C]	GHSV [h ⁻¹]	CH	H ₂ O	N ₂	O ₂	Umsatz [%]	Selektivität [%]	Ausbeute [%]
188	1,5	0,375	1,125	0	300	3000	2	20	66	12	23,78	33,29	7,92
189	1,2	0,6	1,2	0	290	3000	2	20	68	10	26,88	29,38	7,90
190	1,2	0,6	1,2	0	330	3000	2	20	70	8	71,44	11,01	7,87
191	1,8	0,6	0,6	0	310	6000	2	20	70	8	23,23	33,48	7,78
192	0,6	1,2	1,2	0	290	3000	4	10	81	5	29,03	26,77	7,77
193	0,9	0,9	1,2	0	320	3000	2	20	66	12	29,21	26,59	7,77
194	1,75	0,25	1	0	310	3000	2	20	68	10	43,48	17,84	7,76
195	1,75	0,25	1	0	320	3000	2	20	70	8	56,09	13,81	7,75
196	0,9	0,9	1,2	0	320	3000	2	20	68	10	27,74	27,87	7,73
197	1,5	0	1,5	0	320	3000	2	20	66	12	50,32	15,36	7,73
198	0,9	0,9	1,2	0	330	3000	2	20	70	8	31,30	24,57	7,69
199	1,75	0,25	1	0	320	6000	2	20	70	8	57,21	13,35	7,64
200	0,9	1,2	0,9	0	290	3000	2	20	68	10	17,07	44,61	7,61
201	0,9	0,9	1,2	0	300	3000	4	10	81	5	35,68	21,27	7,59
202	2	0,5	0,5	0	320	6000	2	20	70	8	40,04	18,76	7,51
203	1,5	0	1,5	0	310	3000	2	20	64	14	36,40	20,60	7,50
204	1,5	0,375	1,125	0	300	3000	2	20	64	14	24,36	30,71	7,48
205	0,6	1,2	1,2	0	310	3000	4	10	81	5	48,40	15,45	7,48
206	1,8	0,15	1,05	0	290	3000	2	20	68	10	28,05	26,52	7,44
207	1,5	0,75	0,75	0	300	6000	2	20	70	8	22,90	32,36	7,41

B04/0494 IB/XS/arw

8. September 2004

Beispiel	Katalysatorzusammensetzung					Reaktionsbedingungen		Feedzusammensetzung [Vol.-%]				Katalysator-Performance			
	Pd [Gew.-%]	Rh [Gew.-%]	Bi [Gew.-%]	Pt [Gew.-%]	T [°C]	GHSV [h ⁻¹]	CH	H ₂ O	N ₂	O ₂	Umsatz [%]	Selektivität [%]	Ausbeute [%]		
Nr.															
208	3	0	0	0	330	3000	4	10	81	5	42,04	17,61	7,40		
209	1,5	0	1,5	0	290	3000	4	10	81	5	17,01	43,22	7,35		
210	0,9	1,2	0,9	0	320	3000	2	20	66	12	31,92	22,94	7,32		
211	0,9	0,9	1,2	0	330	3000	2	20	66	12	42,69	17,14	7,31		
212	0,9	0,9	1,2	0	320	3000	2	20	70	8	22,97	31,74	7,29		
213	1	1	1	0	320	3000	4	10	81	5	25,78	28,27	7,29		
214	0,9	0,9	1,2	0	330	3000	2	20	64	14	47,70	15,25	7,27		
215	1,75	0,25	1	0	310	3000	2	20	66	12	41,79	17,32	7,24		
216	1,8	0,15	1,05	0	290	3000	2	20	64	14	27,38	26,38	7,22		
217	1	1	1	0	300	3000	4	10	81	5	13,50	53,26	7,19		
218	1	1	1	0	320	3000	4	10	81	5	35,08	20,48	7,18		
219	1,75	0,25	1	0	290	3000	2	20	70	8	32,20	22,25	7,17		
220	1,5	0	1,5	0	320	3000	2	20	68	10	49,15	14,45	7,10		
221	1,2	0,6	1,2	0	330	3000	3	10	81	6	59,64	11,87	7,08		
222	0,9	0,9	1,2	0	330	3000	4	10	81	5	39,13	18,02	7,05		
223	1,8	0,15	1,05	0	330	3000	2	20	64	14	73,01	9,66	7,05		
224	0,9	0,9	1,2	0	310	3000	2	20	64	14	23,36	30,10	7,03		
225	1,5	0,375	1,125	0	290	3000	2	20	66	12	23,84	29,38	7,01		
226	1,5	0	1,5	0	290	3000	2	20	70	8	34,76	20,13	7,00		

B04/0494 IB/XS/arw

Beispiel	Katalysatorzusammensetzung				Reaktionsbedingungen		Feedzusammensetzung [Vol.-%]				Katalysator-Performance			
	Nr.	Pd [Gew.-%]	Rh [Gew.-%]	Bi [Gew.-%]	Pt [Gew.-%]	T [°C]	GHSV [h ⁻¹]	CH	H ₂ O	N ₂	O ₂	Umsatz [%]	Selektivität [%]	Ausbeute [%]
227		0,9	0,9	1,2	0	290	3000	4	10	81	5	7,01	99,49	6,98
228		1,5	0	1,5	0	320	3000	2	20	66	12	66,77	10,44	6,97
229		0,9	0,9	1,2	0	310	3000	2	20	66	12	21,38	32,61	6,97
230		1,875	0,375	0,75	0	310	6000	2	20	70	8	28,74	24,25	6,97
231		1,5	0	1,5	0	320	3000	2	20	64	14	63,96	10,86	6,95
232		1	1	1	0	330	3000	4	10	81	5	18,87	36,81	6,94
233		1,2	0,9	0,9	0	290	3000	4	10	81	5	8,88	77,87	6,92
234		0,75	1,5	0,75	0	320	6000	2	20	70	8	26,01	26,51	6,90
235		2,1	0,45	0,45	0	320	6000	2	20	70	8	33,76	20,27	6,84
236		1,8	0,15	1,05	0	290	3000	4	10	81	5	26,42	25,78	6,81
237		1,5	0	1,5	0	320	3000	2	20	64	14	50,51	13,42	6,78
238		1,5	0	1,5	0	310	3000	2	20	66	12	60,12	11,23	6,75
239		0,9	1,2	0,9	0	290	3000	4	10	81	5	12,23	55,03	6,73
240		0,9	0,9	1,2	0	290	3000	2	20	70	8	12,47	53,69	6,70
241		0,9	0,9	1,2	0	330	3000	2	20	68	10	42,85	15,62	6,69
242		0,9	0,9	1,2	0	310	3000	2	20	68	10	25,91	25,83	6,69
243		1,8	0,15	1,05	0	330	3000	2	20	70	8	66,01	10,06	6,64
244		1,8	0,15	1,05	0	300	6000	2	20	70	8	21,40	30,93	6,62
245		1,2	0,6	1,2	0	300	3000	2	20	70	8	20,27	32,58	6,60

B04/0494 IBXS/arw

Beispiel	Katalysatorzusammensetzung				Reaktionsbedingungen		Feedzusammensetzung [Vol.-%]				Katalysator-Performance			
	Pd [Gew.-%]	Rh [Gew.-%]	Bi [Gew.-%]	Pt [Gew.-%]	T [°C]	GHSV [h ⁻¹]	CH	H ₂ O	N ₂	O ₂	Umsatz [%]	Selektivität [%]	Ausbeute [%]	
Nr.	1,5	0	1,5	0	310	3000	2	20	68	10	41,95	15,72	6,60	
246	1,5	0	1,5	0	310	3000	2	20	68	10	41,95	15,72	6,60	
247	1,2	0,9	0,9	0	300	3000	4	10	81	5	17,34	37,93	6,58	
248	1,2	0,6	1,2	0	290	3000	2	20	66	12	26,31	24,90	6,55	
249	1,5	0,75	0,75	0	330	6000	2	20	70	8	54,84	11,87	6,51	
250	1,8	0,15	1,05	0	290	3000	2	20	66	12	30,16	21,54	6,49	
251	1	1	1	0	300	3000	4	10	81	5	17,96	36,09	6,48	
252	1,5	0,75	0,75	0	290	3000	2	20	70	8	18,92	34,22	6,47	
253	1,75	0,25	1	0	290	3000	2	20	68	10	30,03	21,47	6,45	
254	1	1	1	0	300	3000	3	10	81	6	36,34	17,74	6,45	
255	0,9	0,9	1,2	0	310	3000	2	20	70	8	18,05	35,58	6,42	
256	1	1	1	0	310	3000	3	10	81	6	35,17	18,17	6,39	
257	0,75	1,5	0,75	0	330	6000	2	20	70	8	37,68	16,93	6,38	
258	1,5	0,75	0,75	0	290	3000	4	10	81	5	17,64	36,13	6,37	
259	2,1	0,45	0,45	0	310	6000	2	20	70	8	23,20	27,35	6,35	
260	1,5	0,375	1,125	0	310	3000	3	10	81	6	31,03	20,41	6,33	
261	0,75	1	1,25	0,05	330	3000	4	10	81	5	33,32	18,97	6,32	
262	1	1	1	0	290	3000	4	10	81	5	10,71	58,98	6,32	
263	0,9	0,9	1,2	0	290	3000	2	20	68	10	11,89	52,54	6,25	
264	0,75	1,5	0,75	0	310	6000	2	20	70	8	18,99	32,82	6,23	

8. September 2004

B04/0494 IB/XS/arw

Beispiel	Katalysatorzusammensetzung				Reaktionsbedingungen		Feedzusammensetzung [Vol.-%]				Katalysator-Performance			
	Nr.	Pd [Gew.-%]	Rh [Gew.-%]	Bi [Gew.-%]	Pt [Gew.-%]	T [°C]	GHSV [h ⁻¹]	CH	H ₂ O	N ₂	O ₂	Umsatz [%]	Selektivität [%]	Ausbeute [%]
265		1,8	0,15	1,05	0	330	3000	2	20	66	12	74,55	8,35	6,22
266		0,6	1,2	1,2	0	300	3000	4	10	81	5	48,60	12,80	6,22
267		1,2	1,2	0,6	0	310	6000	2	20	70	8	27,67	22,47	6,22
268		0,9	1,2	0,9	0	290	3000	2	20	70	8	22,97	27,03	6,21
269		1,75	0,25	1	0	310	3000	2	20	64	14	48,02	12,92	6,20
270		1	1	1	0	290	3000	4	10	81	5	6,40	96,66	6,19
271		1,8	0,6	0,6	0	300	6000	2	20	70	8	20,33	30,40	6,18
272		1,875	0,375	0,75	0	300	6000	2	20	70	8	29,77	20,55	6,12
273		0,9	1,2	0,9	0	290	3000	3	10	81	6	16,80	36,40	6,11
274		1,5	0,75	0,75	0	310	3000	4	10	81	5	34,50	17,70	6,11
275		1,2	1,2	0,6	0	320	6000	2	20	70	8	24,29	25,14	6,11
276		1	1	1	0	320	3000	3	10	81	6	39,55	15,38	6,08
277		1,5	0	1,5	0	310	3000	2	20	66	12	46,22	13,15	6,08
278		1,2	1,2	0,6	0	300	3000	4	10	81	5	19,51	30,87	6,02
279		1,8	0,6	0,6	0	320	6000	2	20	70	8	34,10	17,66	6,02
280		0,9	1,2	0,9	0	320	3000	2	20	64	14	33,60	17,85	6,00
281		0,75	1	1,25	0,05	290	3000	4	10	81	5	28,48	21,05	6,00

Patentansprüche

5

1. Katalytisch aktive Zusammensetzung, dadurch gekennzeichnet, dass diese eine Aktivkomponente aus

- Pd und Bi sowie
- optional einem Element ausgewählt aus der Gruppe (a) bestehend aus Rh, Au, Sb, V, Cr, W, Mn, Fe, Co, Ni, Na, Cs oder Ba aufweist.

10

2. Katalytisch aktive Zusammensetzung, dadurch gekennzeichnet, dass diese eine Aktivkomponente aus

- Pd, Rh und Bi sowie
- optional einem Element ausgewählt aus der Gruppe (a') bestehend aus Au, Sb, V, Cr, W, Mn, Fe, Co, Ni, Pt, Cu, Ag, Na, Cs, Mg, Ca oder Ba aufweist.

15

20

3. Katalytisch aktive Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Aktivkomponente auf wenigstens einem Trägermaterial aufgebracht ist.

25

4. Katalytisch aktive Zusammensetzung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das wenigstens eine Trägermaterial ausgewählt wird aus einer Gruppe bestehend aus Siliciumcarbiden, Siliciumnitriden, Carbonitriden, Oxonitriden, Oxocarbiden, Bismutoxid, Titanoxid, Zirkonoxid, Bornitrid, Aluminiumoxid, Silicaten, Alumosilicaten, zeolithischen sowie zeolithanalogen Materialien, Steatit, Aktivkohle, Metallnetze, Edelstahlnetze, Stahlnetze sowie Mischungen aus zwei oder mehr der vorgenannten.

30

5. Katalytisch aktive Zusammensetzung nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Gesamtbeladung des wenigstens einen Trägermaterials mit der Aktivkomponente nach einem der Ansprüche 1 bis 4 kleiner als 20 Gew.-% beträgt.

35

6. Katalytisch aktive Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Aktivkomponente folgende Formel aufweist:



5

wobei X = Rh und/oder Au;

Y = Au, Rh, Pt, Ag, Cr, Co, Cu, W, V, Fe oder Mn;

Z = Au, Rh, Pt, Ag, Cr, Co, Cu, W, V, Fe oder Mn

sind,

10

und wobei die Indizes a, b, c, d, e die Massenverhältnisse der jeweiligen Elemente untereinander angeben und $0,1 \leq a \leq 3$, $0 \leq b \leq 3$, $0,1 \leq c \leq 3$, $0 \leq d \leq 1$ und $0 \leq e \leq 1$ sind

15

7. Katalytisch aktive Zusammensetzung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Indizes b und e = 0 sind und Y = Au oder Rh ist.

8. Katalytisch aktive Zusammensetzung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Indizes d und e = 0 sind und X = Rh ist.

20

9. Katalytisch aktive Zusammensetzung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Indizes b, d und e = 0 sind.

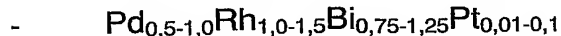
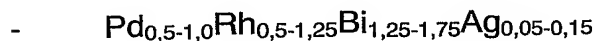
25

10. Katalytisch aktive Zusammensetzung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Index d = 0 ist und X = Rh sowie Z = Ag oder Pt ist.

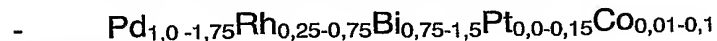
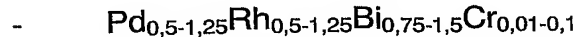
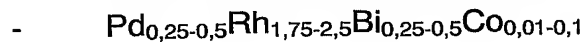
11. Katalytisch aktive Zusammensetzung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Indizes b und d = 0 sind und Z = Co ist.

30

12. Katalytisch aktive Zusammensetzung nach Anspruch 6, welche wenigstens eine Aktivkomponente der folgenden Formel



35



3

- $\text{Pd}_{1,0-1,75}\text{Rh}_{0,25-0,75}\text{Bi}_{0,75-1,5}\text{Pt}_{0,05-0,15}$
- $\text{Pd}_{0,5-1,0}\text{Rh}_{1,0-1,75}\text{Bi}_{0,5-1,25}\text{Ag}_{0,03-0,15}\text{Ca}_{0,02-0,1}$
- $\text{Pd}_{0,4-1,0}\text{Rh}_{1,0-1,75}\text{Bi}_{0,75-1,25}\text{Ag}_{0,03-0,15}$
- $\text{Pd}_{1,25-1,75}\text{Bi}_{1,25-1,75}\text{Co}_{0,005-0,02}$
- $\text{Pd}_{0,4-1,0}\text{Rh}_{1,0-1,75}\text{Bi}_{0,75-1,25}$
- $\text{Pd}_{0,15-2,25}\text{Rh}_{0-2,5}\text{Bi}_{0,15-2,75}$

aufgebracht auf wenigstens einem Trägermaterial gemäß Anspruch 4 aufweist, wobei die Indizes die Massenverhältnisse der jeweiligen Elemente untereinander bezeichnen.

13. Katalytische Zusammensetzung nach einem der 6 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Summe der Indices $a + b + c = 3$ beträgt.

14. Verfahren zur Herstellung einer katalytisch aktiven Zusammensetzung, welche wenigstens eine Aktivkomponente wie in einem der Ansprüche 1, 2 und 6 bis 13 definiert umfasst, dadurch gekennzeichnet, dass es wenigstens die folgenden Schritte aufweist:

- (i) Ausfällen der wenigstens einen Aktivkomponente aus einer ihre Salze enthaltenden Lösung;
- (ii) Trocknung des in Schritt (i) hergestellten Produkts;
- (iii) Kalzinierung des in Schritt (ii) getrockneten Produkts;
- (iv) gegebenenfalls Testung des in Schritt (iii) kalzinierten Produkts.

15. Verfahren zur Herstellung einer katalytisch aktiven Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 3 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass es wenigstens die folgenden Schritte aufweist:

- (α) Aufbringen einer Lösung aufweisend wenigstens eine Aktivkomponente auf wenigstens einem Trägermaterial;
- (β) Trocknung des in Schritt (α) hergestellten Produkts;
- (χ) Kalzinierung des in Schritt (β) getrockneten Produkts;
- (δ) gegebenenfalls Testung des in Schritt (χ) kalzinierten Produkts.

16. Verwendung einer katalytisch aktiven Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 13 zur Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen.
- 5 17. Verwendung nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass Kohlenwasserstoffe aus der Gruppe der oxofunktionalisierten Kohlenwasserstoffe dehydriert werden.
- 10 18. Verwendung nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass Kohlenwasserstoffe aus der Gruppe bestehend aus acyclischen und cyclischen Aldehyden und Ketonen dehydriert werden.
- 15 19. Verwendung nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass der Kohlenwasserstoff ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Cyclopentanon, Butanon, Butyraldehyd, Cyclohexanon und Isovaleraldehyd.
- 20 20. Verwendung nach einem der Ansprüche 16 - 19, dadurch gekennzeichnet, dass die Dehydrierung in Gegenwart von Sauerstoff durchgeführt wird.
21. Verwendung nach einem der Ansprüche 16 - 20, durch gekennzeichnet, dass die Dehydrierung in Gegenwart von Sauerstoff und Wasser durchgeführt wird.
- 25 22. Verwendung nach einem der Ansprüche 20 oder 21, dadurch gekennzeichnet, dass das Kohlenwasserstoff-zu-Sauerstoff-Verhältnis in einem Bereich von 3 : 1 bis 1 : 20 liegt.
- 30 23. Verwendung nach einem der Ansprüche 21 oder 22, dadurch gekennzeichnet, dass das Kohlenwasserstoff-zu-Wasser-Verhältnis in einem Bereich von 3 : 1 bis 1 : 50 liegt.
- 35 24. Verfahren zur Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen durch in Kontakt bringen des Kohlenwasserstoffs mit einer katalytisch aktiven Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 13.
25. Verfahren nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, dass Kohlenwasserstoffe aus der Gruppe bestehend aus acyclischen und cyclischen Aldehyden und Ketonen dehydriert werden.

26. Verfahren nach Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, dass der Kohlenwasserstoff ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Cyclopentanon, Butanon, Butyraldehyd, Cyclohexanon und Valeraldehyd.

- 5 27. Verfahren nach einem der Ansprüche 24 bis 26, dadurch gekennzeichnet, dass die Dehydrierung in Gegenwart von Sauerstoff und Wasser durchgeführt wird, wobei das Kohlenwasserstoff-zu-Sauerstoff-Verhältnis in einem Bereich von 3 : 1 bis 1 : 20 liegt und das Kohlenwasserstoff-zu-Wasser-Verhältnis in einem Bereich von 3 : 1 bis 1 : 50 liegt.

10

1

Katalytisch aktive Zusammensetzung und ihre Verwendung in Dehydrierverfahren

Zusammenfassung

5 Die vorliegende Erfindung betrifft eine katalytisch aktive Zusammensetzung, wobei diese als Aktivkomponente

- Pd und Bi sowie
- wenigstens ein Element ausgewählt aus der Gruppe (a) bestehend aus Rh, Au, Sb, V, Cr, W, Mn, Fe, Co, Ni, Na, Cs oder Ba aufweist.

10

oder

- Pd, Rh und Bi sowie
- optional einem Element ausgewählt aus der Gruppe (a') bestehend aus Au, Sb, V, Cr, W, Mn, Fe, Co, Ni, Pt, Cu, Ag, Na, Cs, Mg, Ca oder Ba

15

aufweist.

20 Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen, vorzugsweise von oxofunktionalisierten Kohlenwasserstoffen wie Cyclopentanon, Cyclohexanon und Isovaleraldehyd, mit der katalytisch aktiven Zusammensetzung.

Abbildung 1: Abhängigkeit von Umsatz, Selektivität und Ausbeute von der GHSV

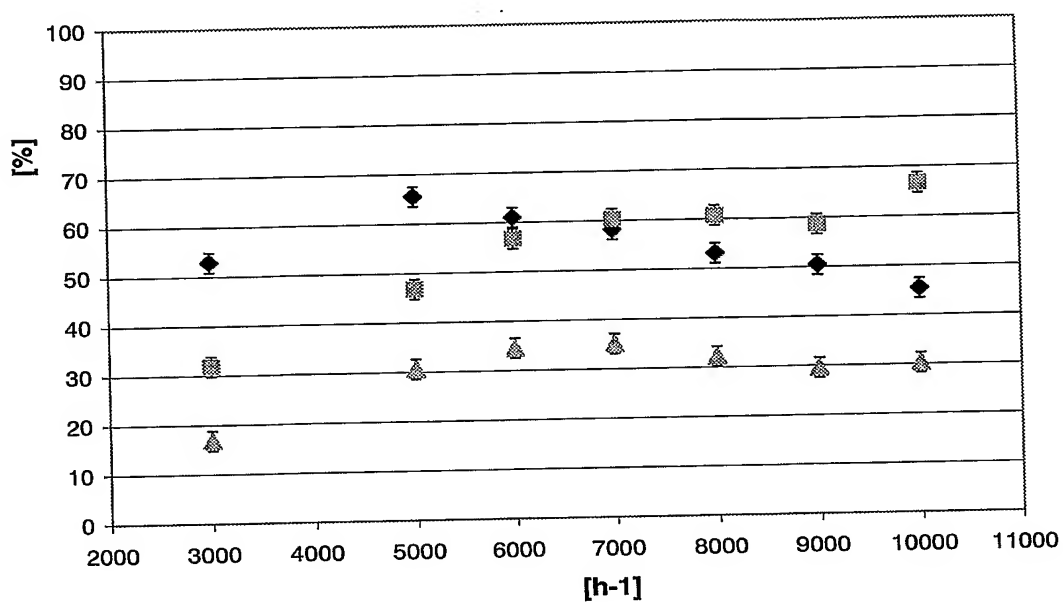


Abbildung 2: Abhängigkeit von Umsatz, Selektivität und Ausbeute vom Sauerstoffpartialdruck

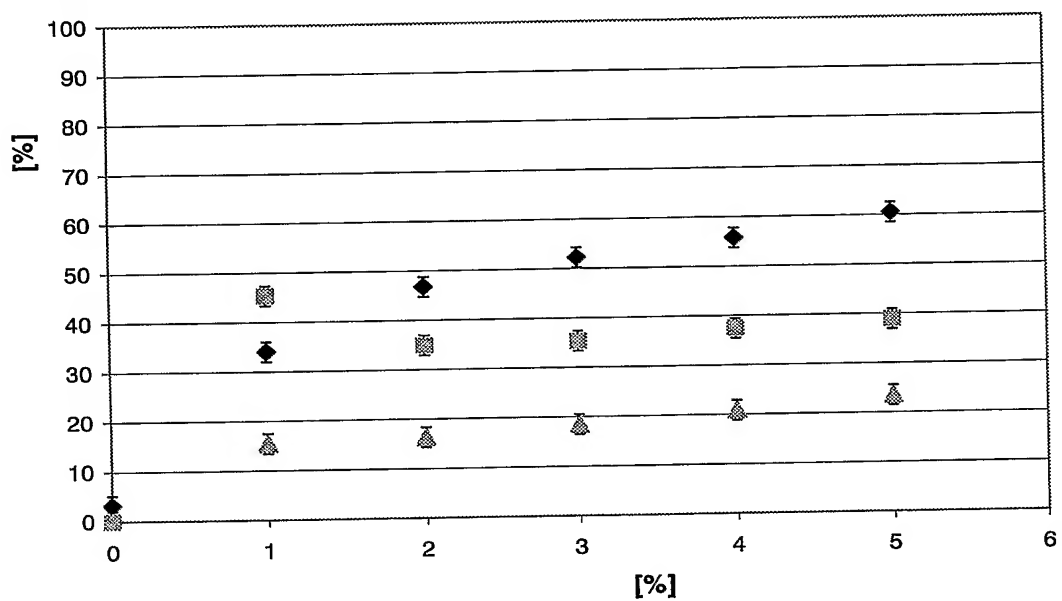


Abbildung 3: Abhängigkeit von Umsatz, Selektivität und Ausbeute von der Reaktortemperatur

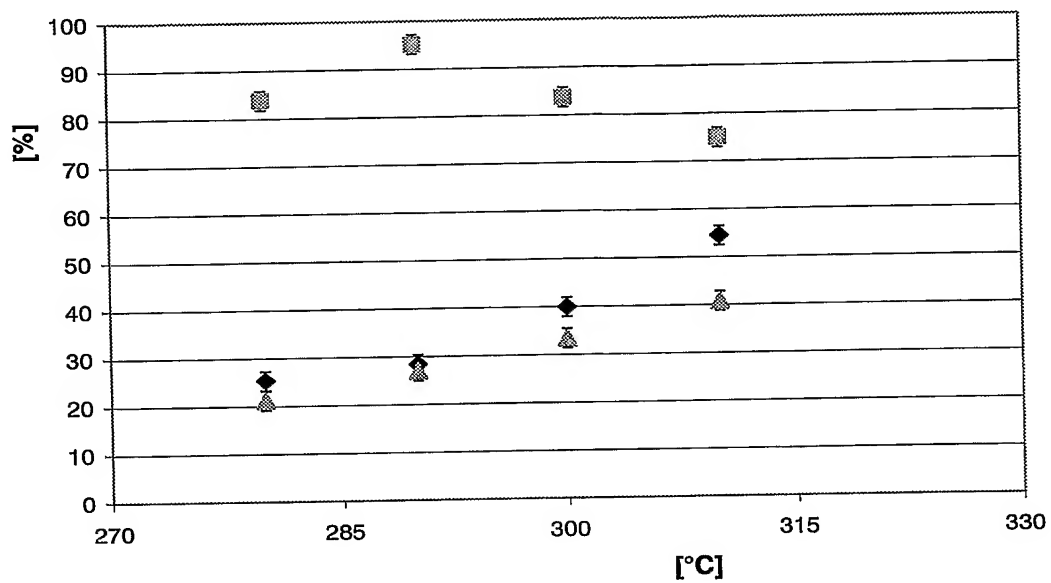


Abbildung 4: Abhängigkeit von Umsatz, Selektivität und Ausbeute vom Wassergehalt

